

## Resumen

Durante este trabajo se han estudiado nanocompuestos de PLA con una Montmorillonita modificada orgánicamente (OMMT), la Cloisite 30B. Se añadió una cantidad nominal de OMMT de 1 y 5% en peso.

La preparación consistió en mezclar granza de PLA con la OMMT en un mezclador interno de laboratorio (BRABENDER) y después hacer laminas de 0.5 mm de espesor de los materiales obtenidos para caracterizarlos. Para evaluar el efecto del proceso (posible degradación) sobre el PLA se aplicó las mismas condiciones de procesamiento empleadas en la preparación de las mezclas (180°C durante 10 min.).

La caracterización se realizó mediante: determinación del índice de fluidez (MFI), ensayos térmicos: Temperatura de Distorsión bajo carga (HDT), Calorimetría Diferencial de Barrido DSC y análisis Termo-mecánico dinámico (DMTA), y ensayos de tracción (T=18°C y velocidad de 2 mm/min). Además, se realizó un estudio morfológica de los nanocompuestos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para evaluar la calidad de la dispersión de la OMMT.

Las condiciones de procesamiento empleadas parece promover cierta degradación (disminución de masa molecular) del PLA sin OMMT ya que el MFI aumentó un 21 %. A nivel térmico las variaciones son muy ligeras. A nivel mecánico el parámetro que se ve más afectado es el módulo elástico, que presenta una disminución de un 10%, y la deformación a la cedencia, que presenta un aumento de un 26 %.

En las mezclas preparadas se observó con el TEM que las condiciones empleadas en el mezclador interno realiza una buena exfoliación.

Los resultados de DMTA, DSC y HDT indican que la adición de arcilla no afecta de una manera significativa las propiedades térmicas de los nanocompuestos (variaciones en Tg). Pero al parecer promueve la cristalización en frío (durante el calentamiento), lo que se puede atribuir a un efecto plastificante de la modificación orgánica de la MMT. Este efecto plastificante/lubricante se aprecia también en un aumento del MFI a medida aumenta el contenido de OMMT (hasta 135% con 5% en peso de OMMT).

Los ensayos de tracciones indicaron variaciones de las propiedades mecánicas: aumento del módulo elástico (hasta un 39 % con 5 % en peso de OMMT), la tensión de la cedencia prácticamente se mantuvo constante y una disminución de la deformación a la cedencia (hasta 33 % con 5% en peso de OMMT), lo que pone de manifiesto el efecto lubricante de la modificación orgánica de la OMMT.





# Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1. NOMENCLATURA</b>	<b>5</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
2.1. Motivación .....	7
2.2. Objetivos del Proyecto. ....	8
<b>3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA</b>	<b>9</b>
3.1. Los Polímeros Biodegradables .....	9
3.2. Las Arcillas .....	11
3.2.1. Estructura et propiedades de las Arcillas.....	12
3.3. Los NanoCompuestos (poliméricos).....	15
3.3.1. Estructura: .....	15
3.3.2. Procedimiento de preparación de nanocompuestos: .....	16
<b>4. MATERIALES</b>	<b>19</b>
4.1. Acido poliláctico.....	19
4.1.1. Síntesis .....	19
4.1.2. Isomerismo óptico.....	20
4.1.3. Propiedades:.....	21
4.2. Cloisite 30B .....	22
4.3. Procesado .....	23
4.3.1. El Mezcla : .....	24
4.3.2. Determinación del porcentaje real de arcilla- calcinación directa .....	26
4.3.3. Adecuación y fabricación de láminas para probetas. ....	27
<b>5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.</b>	<b>29</b>
5.1. Índice de Fluidez (MFI). ....	29
5.2. Flexión Bajo Carga – HDT .....	29
5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	30
5.4. Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA) .....	31
5.5. Ensayo de Traccion. ....	33
5.6. Microscopia Electrónica a Transmisión (TEM) .....	34
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>36</b>



6.1. Porcentaje de arcilla “real” .....	36
6.2. Influencia del procesado sobre el PLA.....	36
6.2.1. Índice de Fluidéz (MFI) .....	36
6.2.2. Flexión Baja Carga - HDT.....	37
6.2.3. Calorimetría Diferencial de barrido – DSC.....	38
6.2.4. Análisis térmico mecánica dinámico - DMTA .....	41
6.2.5. Ensayo de tracción .....	44
6.3. Caracterización del nanocompuesto .....	46
6.3.1. Grado de dispersión (TEM) .....	46
6.3.2. Índice de Fluidéz.....	47
6.3.3. Flexión Baja Carga – HDT .....	48
6.3.4. Calorimetría Diferencial de barrido – DSC.....	49
6.3.5. Análisis térmico mecánica dinámico (DMTA) .....	52
6.3.6. Ensayo de Tracción .....	55
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>59</b>
<b>RECOMENDACIONES:</b> .....	<b>60</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>63</b>
Referencias bibliográficas .....	63
<b>PRESUPUESTO DEL PROYECTO :</b> .....	<b>65</b>



# 1. Nomenclatura

<b>DMTA</b>	Análisis térmico mecánica dinámico
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>E</b>	Módulo Elástico de Young
<b>E'</b>	Módulo elástico
<b>E''</b>	Módulo viscoso
<b>GPa</b>	Giga Pascales
<b>HDT</b>	Temperatura de Distorsión baja Carga
<b>N</b>	Newton
<b>mm</b>	milímetros
<b>MFI</b>	Índice de Fluidez
<b>MPa</b>	Mega Pascales
<b>OMMT</b>	Arcillas modificadas orgánicamente (Organically modified montmorillonite)
<b>PLA</b>	Ácido poliláctico
<b>Tan(<math>\delta</math>)</b>	Tangente de pérdida, también apellidado tan delta
<b>T</b>	Temperatura
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de cristalización
<b>T<sub>c,onset</sub></b>	Onset de la temperatura de cristalización
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>T<sub>m,onset</sub></b>	Onset de la temperatura de fusión



<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b><math>\Delta H_f</math></b>	Entalpía de fusión
<b><math>\Delta H_c</math></b>	Entalpía de cristalización
<b><math>\sigma_y</math></b>	Tensión de fluencia
<b><math>\varepsilon_y</math></b>	Deformación a fluencia



## 2. Introducción

### 2.1. Motivación

El plástico es un material bastante joven en la historia humana. Pero, desde el principio del siglo XX, la producción mundial de plástico ha conocido un crecimiento continuo. Ahora, en la vida cotidiana encontramos materiales plásticos por todas partes, en varios sectores como la construcción, los envases o los embalajes, el transporte.

Sin embargo, esta acentuación de utilización pone el problema del devenir de estos plásticos después de sus utilizaciones.

Los plásticos representan cerca del 20 por ciento (en volumen) de los residuos sólidos urbanos (RSU). Las mayorías de los espacios para las basuras en las grandes ciudades son llenos, y están pagando para enviarlas a lugares remotos. Además, el plástico se deja en el medio ambiente de manera salvaje, y esta acumulación es la fuente de contaminación de los suelos, de los medios marítimos, de la atmósfera. Es solamente una cuestión de tiempo para que se vaya agotando los espacios para los vertederos en la tierra.

Existe también el problema de los recursos naturales utilizados para producir los plásticos. En 2002, 149 000 millones de toneladas fueron producidas en el mundo [1]. Necesita muchos recursos naturales fósiles. Se estima que los recursos globales del petróleo acabarán en 80 años. Pero el impacto económico del agotamiento podría hacerse sentir mucho más pronto, puesto que se elevarán los precios en la medida que se agotan los recursos [2].

Para responder a estos problemas, los científicos han desarrollado plásticos biodegradables obtenidos de fuentes renovables. Uno de estos tipos de plásticos es el ácido poliláctico (PLA).

El PLA es un polímero biodegradable derivado del ácido láctico. Este material se hace a partir de recursos renovables, como el maíz, la caña de azúcar, productos ricos en almidón.

El ácido poliláctico tiene características equivalentes a muchos plásticos derivados del petróleo. Pues, podemos utilizar el PLA en muchas aplicaciones muy diferentes entre ellas, como la industria de envases y textil. Además, el PLA es un polímero bioabsorbible (que puede ser asimilado por un sistema biológico). Puesto, es utilizado en la industria médica, donde se utiliza como implantes para los huesos, o como sistemas de liberación de fármacos [3]. Uno problema del PLA es sus reducidas características térmicas que no permiten de utilizarlo como vasos para bebidas calientes por ejemplo.



Todas las características del PLA, como las características mecánicas, térmicas, o la velocidad de degradación pueden cambiar, según diferentes parámetros como la composición química, el peso molar o la adición de cargas inorgánicas.

Se propone la adición de Montmorillonita Modificada Orgánicamente (nanométrica) para intentar aumentar la rigidez termo-mecánica del producto. Por lo que se hace necesario un estudio sobre preparación y posibles efectos de la degradación en el PLA.

## 2.2. Objetivos del Proyecto.

Los objetivos se pueden agrupar en 2 bloques :

1) Preparación de nanocompuestos POLIACIDO LACTICO (PLA) / MONTMORILLONITA MODIFICADA ORGANICAMENTE en mezclador a escala laboratorio.

- a) Establecer condiciones óptimas de mezclado.
- b) Determinar la influencia de estas condiciones de mezclado en las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas del PLA puro.

2) Caracterización de los sistemas preparados :

- a) Evaluación de los posibles cambios en comportamiento reológico mediante la determinación del índice de fluidez (MFI).
- b) Evaluación de las propiedades térmicas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis termomecánica dinámica (DMTA), Temperatura de distorsión bajo carga (HDT).
- c) Caracterización morfológica del producto mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).





### 3. Introducción teórica

#### 3.1. Los Polímeros Biodegradables

Se puede definir un polímero Biodegradable como “un polímero cuya la degradación esta en parte garantizada en un sistema biológico” [4].

En esta definición, las palabras “en parte” son muy importantes, porque muchos polímeros sintéticos son inertes en sistemas biológicos, y sus degradaciones necesitan una primera degradación abiótica.

Para crear polímeros biodegradables, la industria tiene dos maneras principales:

- La primera intenta dar solución para materiales biodegradables que vienen de polímeros hidrocarbonados.

Algunos polímeros, como los Copolímeros E-CO® (Dupont), tienen función química sensible a la foto degradación. Se pueden degradar con la luz natural. Otros, como Plastor® o mezclas de poliolefinas con polímero biodegradable como el almidón, tienen aditivos pro oxidante para realizar una foto degradación.

Pero las diferentes soluciones propuestas de esta manera, la degradación del polímero crea pequeños fragmentos de Polietileno no biodegradable.

Podemos preguntarnos sobre el futuro de estos fragmentos y sobre el carácter realmente biodegradable de estos materiales. Además, para controlar la foto oxidación, se añaden aditivos, quizás tóxicos para el medio ambiente.

- La segunda es la síntesis de nuevos polímeros realmente biodegradables.

Algunos polímeros sintéticos pueden degradarse en el medio natural. Tienen la atención de las empresas de polímeros y de sus investigaciones para minimizar el impacto de los polímeros sobre el medio ambiente.

Existen polímeros que vienen de recursos petroquímicos, por ejemplo el PVA (Alcohol Polivinílico). Viene de la hidrólisis del poli acetato de vinílico, según el esquema de figura 3.1 :



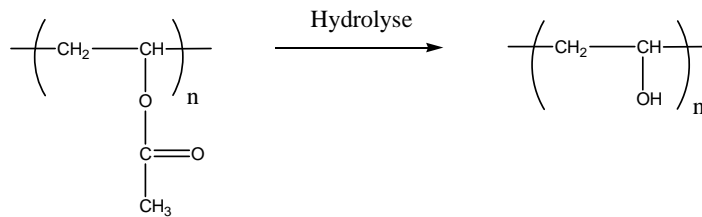


Figura 3.1: Esquema de la hidroliza del poli acetato de vinílico.

El Alcohol Polivinílico es completamente biodegradable y soluble en agua. El PVA sirve para hacer filme plástico, fibras, adhesivos o revestimiento de papel.

Otro es el Poli Oxido de Etileno (POE). Viene de la polimerización con abertura de ciclo del oxido de etileno.

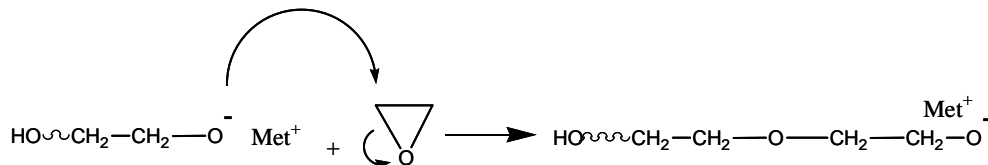


Figura 3.2 : Esquema de la polimerización del oxido de etileno.

Como el PVA, el POE es completamente soluble en agua y biodegradable. Sus características mecánicas escasas no pueden de utilizarle en el domino de los materiales, pero en el domino de cosmético, farmacia, tinta...

Hay también Poli estero alifático, conocidos por sus caracteres biodegradables, como la poli caprolactone, Ecoflex® (BASF), BAK® (BAYER), Eastar Bio® (Novamont).

La degradación de estos Poliéster alifático en el medio ambiente empieza generalmente para una hidrólisis de los funciones Esteros. Los oligómeros creados pueden degradarse con una degradación biológica. El mecanismo global de la degradación es una hidro-biodegradación.

Además de estar biodegradable, estos polímeros son termoplásticos, pues pueden utilizarlos con las técnicas clásicas de las Tecoles transformación del plástico: extrusión, inyección, etc.

Estos nuevos polímeros están utilizados solos o como mezclas, por filmes para embalaje, para agricultura, para vasos de basura biodegradable....



La otra familia de los polímeros biodegradable es los polímeros que vienen de recursos renovables.

Estos últimos años, algunos Poliéster alifático hidro-biodegradable fueron obtenidos, a un nivel industrial, con recursos renovables.

En este caso, los monómeros están obtenidos con procesos de fermentación. Existen microorganismos que pueden producir estos monómeros a partir de azúcar. Esos azúcares vienen del almidón de maíz, azúcar de caña o azúcar, remolacha, ....

La degradación de esos polímeros se realiza como los Poliéster hidro-biodegradable.

Por ejemplo, algunos biopolímeros biodegradables son el Poli(glicolido) (PGA), el Poli(lactido) (PLA), o el co-polímero GA/LA.

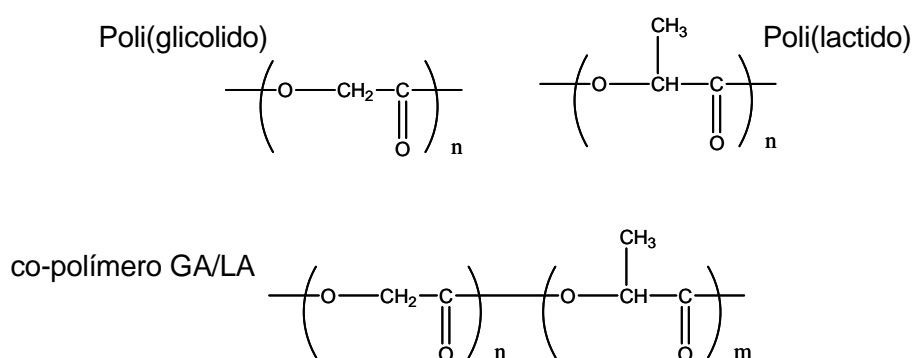


Figura 3.3 : Algunos Poliéster alifático que vienen de recursos renovables.

### 3.2. Las Arcillas

Las arcillas son materiales de la familia filosilicatos aluminio con un tamaño de partículas muy pequeño, con un tamaño de grano inferior a 2 µm. Se pueden clasificar entre ellos en cuatro grupos; Kaolinite, Smectite, Illite y Chlorite.

El comportamiento de partículas de tamaño nanométrico está caracterizado por una gran superficie de contacto polímero/carga y una estructuración espacial. La presencia de nanopartículas dentro del polímero genera cambios en las propiedades del polímero.



### 3.2.1. Estructura et propiedades de las Arcillas.

Las arcillas mas empleadas para la preparación de nanocompuestos son los silicatos intercalados o estratificados, mas conocidos como 2:1 filosilicatos.

Su estructura cristalina consiste en laminas bidimensionales de estructura tetraeda de sílice que están unidas por una estructura central octaedra. La estructura central octaedra suele ser de complejos pequeños de aluminio o magnesio. Todo esto conjunto llamamos una placa. Cada placa tiene una espesor muy fino, alrededor de un nanómetro. Además, las otras dimensiones tienen pequeños valores, pueden variar entre unos 30 nanómetros hasta varias micras.

Las placas se ordenan en “pilas” con iones pequeños ( $N^+$ ,  $K^+$ ) en los espacios entre las placas.[8]

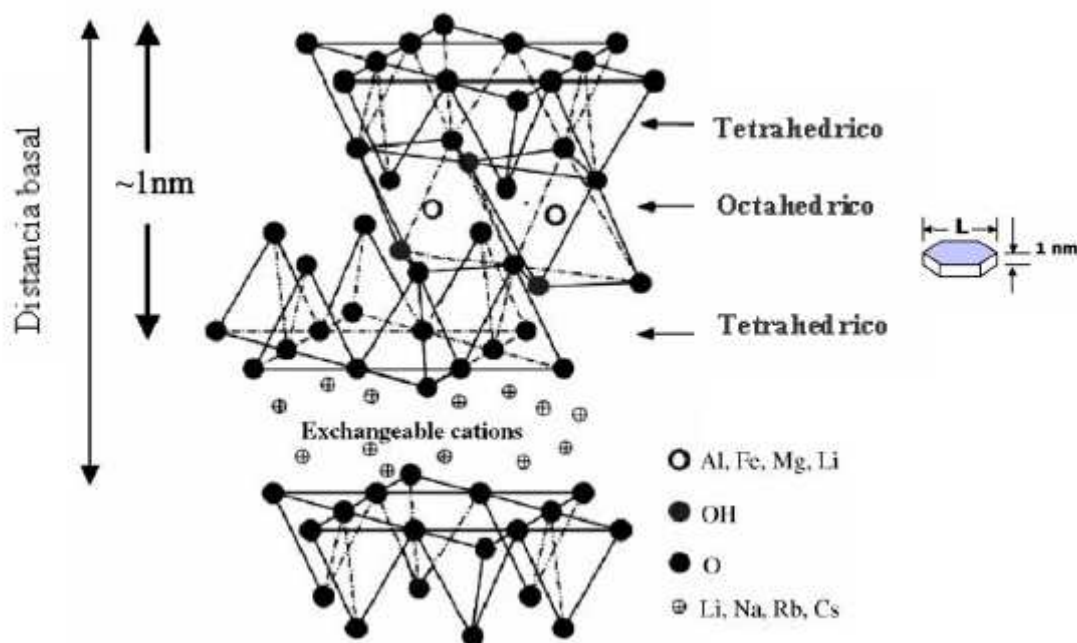


Figura 3.4 : La estructura cristalina de los 2:1 phyllosilicatos [5].

Para hacer los nanocompuestos, intercalar la arcilla en el polímero, los silicatos los más usados son los de Montmorillonita, Hectorita y Saponita. Una moderada carga negativa



superficial caracteriza este tipo de arcilla, conocida como capacidad de intercambio catiónico que se expresa en meq/100 g.

Estos arcillas tienen las características :

Tabla 3.1 : Composición química y parámetros característicos de las 2:1 phyllosilicates [6]

2:1 phyllosilicates	Formula química	CEC (mequiv/100g)	Longitud de la partícula (nm)
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50-60

M: cation monovalente; x: grado de substitución isomorfica (entre 0,5 y 1,3).

Estas arcillas son muy hidrófilas que muestran un cambio notable de sus dimensiones en adsorbiendo agua. Debido al hidrofilito de estas arcillas, es muy difícil de mezclarlas directamente con polímeros.

Además, las laminas de las arcillas están atraídas entre ellas con fuerza muy grande, fuerzas electrostáticas de los cationes. El mezcla va a estar difícil, e si una mala interacción entre las sustancias orgánicas e inorgánicas existe, va a afectar negativamente las propiedades mecánicas y térmicas.

Pues este mezclado físico no va, a priori, a formar un nanocompuesto.

Para ayudar a la dispersión de silicatos, se añada agentes de acoplamiento que son moléculas bifuncionales con una función hidrófila y otra organófila. Este adición hace un intercambio de iones en las superficies entre las placas de la arcillas, y aumenta el espacio entre ellas. Así, ayuda a la intercalación y la exfoliación de la arcilla en el polímero, el mezcla se puede realizarse mas fácilmente.[7]

Se utilizan distintos agentes compatibilizantes:



### Aminoácidos

Los aminoácidos ( $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ) fueron usados por primera vez en la síntesis de nanocomposites de poliamida 6-arcilla.

### Silanos

Los silanos se han usado en la síntesis de nanocompuestos de poliéster insaturado y arcilla. Los agentes de acoplamiento basados en silanos se caracterizan por la fórmula:  $\text{RSiX}_3$ , donde R es un grupo organofuncional unido a la sílice.

El silano se transforma en primer lugar, mediante hidrólisis, en su forma reactiva silanol, la cual reacciona fácilmente con los grupos OH presentes en la superficie inorgánica de las láminas y sobre todo en los extremos, dando lugar a fuertes interacciones en la interfase.

### Alquilaminas

Los cationes de metal alcalino y alcalino-térreo presentes en la estructura de los silicatos se sustituyen fácilmente por cationes orgánicos de amonio y fosfonio, funcionalizando la superficie del aluminosilicato. Los iones alquilamonio más usados son las alquilaminas primarias, de fórmula general  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ . El proceso de intercambio iónico de iones alquilamonio lineales por los iones  $\text{Na}^+$  se describe en la fig 3.5

Este intercambio de cationes inorgánicos por iones amonio orgánicos, permite al filosilicato hidrofílico que sea más organofílico, por tanto más compatible con el polímero orgánico, pero además, aumenta la separación entre las láminas, facilitando la penetración del polímero.

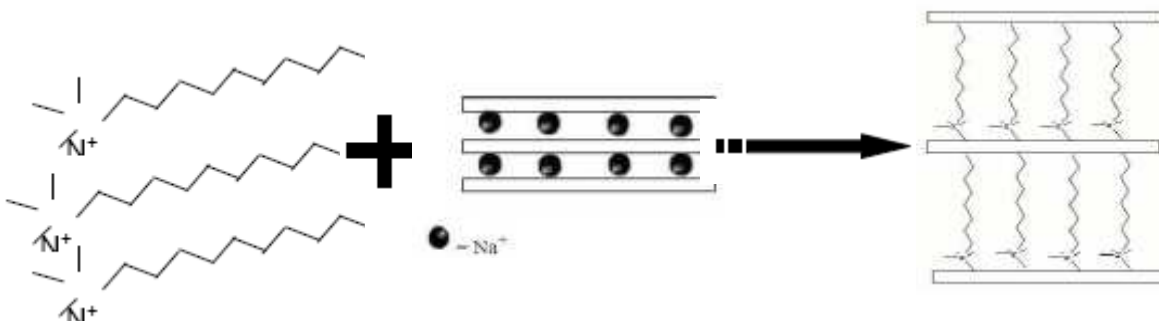


Figura 3.5 Intercambio iónico con iones alquilamonio. [7]



### 3.3. Los NanoCompuestos (poliméricos)

En los nanocompuestos, el mezcla entre el polímero y las arcillas puede realizarse más o menos bien. La estructura del nanocompuesto puede ser diferente en función de este mezcla, lo que implica diferentes propiedades. Para optimizar las propiedades y la sinergia entre la arcilla con el polímero, se debe obtener un grado de exfoliación máximo.[6]

Para realizar el mezcla, tenemos varias técnicas como la síntesis en solución, la polimerización in situ o el mezclado en fundido

#### 3.3.1. Estructura:

Se distingue 3 diferentes estructuras de nanocompuestos de un polímero y una arcilla.

La primera estructura, es una estructura de fases separadas (a en la Figura 3.6).

El polímero es incapaz de insertarse entre las laminas de silicato, obteniéndose un compuesto de fases separadas. Sus propiedades se comparan a las de un microcompuesto tradicional.

La segunda, es una estructura intercalada (b en la Figura 3.6).

Una o mas cadenas poliméricas se insertan en el espacio de las galerías entre las laminas de silicatos. Podemos hablar de una morfología multicapa ordenada: se alternan laminas poliméricas e arcillas. A partir de esta estructura, tenemos propiedades de nanocompuesto.

La estructura ultima, es la estructura exfoliada (c en la Figura 3.6).

La inserción de las cadenas poliméricas aumenta la distancia entre las laminas de silicatos hasta que no hay mas interacción entre las laminas, y el orden se rompe. Entonces, las láminas de silicatos de un espesor cercano del nanometro se encuentran uniformemente dispersas en la matriz polimérica continua formando una estructura a nivel nanoescala.



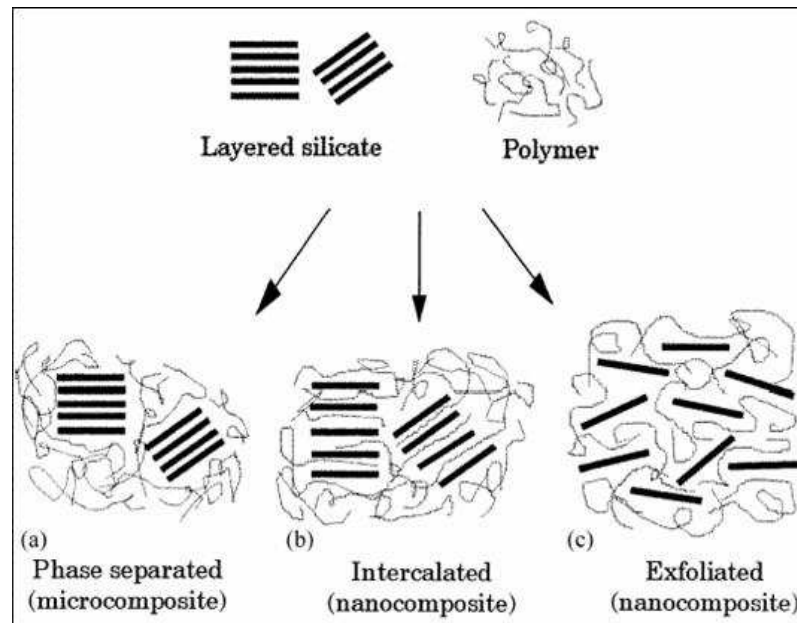


Figura 3.6: Estructuras de compuesto [9]

Las diferentes estructuras obtenidas dependen de la natura y de la miscibilidad de los componentes (arcilla, matriz polimérica, cation orgánico).

### 3.3.2. Procedimiento de preparación de nanocompuestos:

Un aumento significativo de las propiedades del nanocompuesto se obtiene con una exfoliación máxima entre el polímero e la arcilla. Para obtenerlo, existe varias técnicas: por polimerización in-situ, o en solución o el mezclado físico (intercalación en fundido) la método que usaremos.[9]

#### Polimerización in situ

En este método, se pone directamente la arcilla en una solución de monómero, el monómero del polímero cuyo queremos para el nanocompuesto.

Durante el fase de mezclado, los monómeros polares se difunden entre las láminas de la arcilla atraídos por la alta polaridad de las superficies de las placas de arcilla.

Después, se inicia la polimerización con la adición de un agente curado, o un agente catalítico o se puede también aumentar la temperatura. La polimerización de los monómeros en entre las placas de arcilla, separándola. Se obtiene así un nanocompuesto.





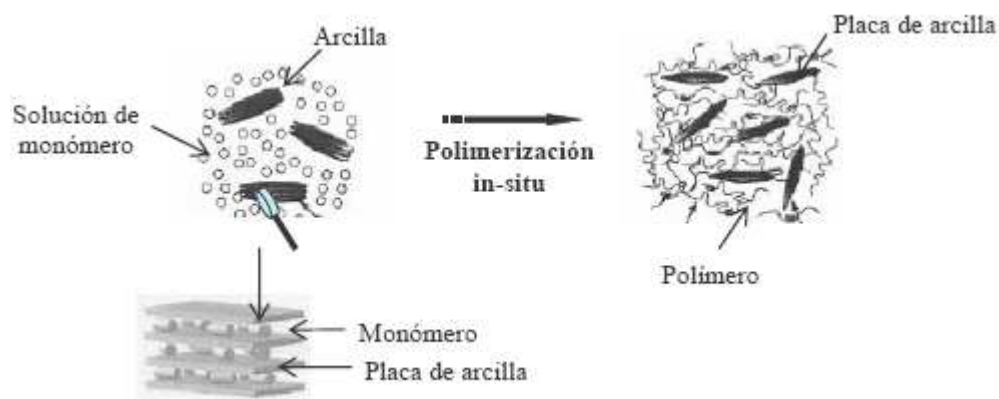


Figura 3.5 : Proceso de la polimerización in situ.

### Síntesis en solución

En este proceso se diluye inicialmente la arcilla en un disolvente orgánico polar, formando una estructura tipo gel. En este gel, la arcilla se encuentra en un estado exfoliado. Posteriormente, el polímero, diluyendo en un disolvente similar, se añade a

la solución disolvente/arcillas. Así se obtiene una buena mezcla entre el polímero y la arcilla, las cadenas de polímero se intercalan entre las láminas de silicatos. En la última etapa, se elimina el disolvente por evaporación bajo vacío y se obtiene el nanocompuesto.

Con este proceso, se puede hacer nanocompuestos intercalados basados en polímeros sin o con poca polaridad. Pero para utilizar este proceso, necesito muchas cantidades de disolvente. Pues, es difícil de utilizarla al nivel industrial.



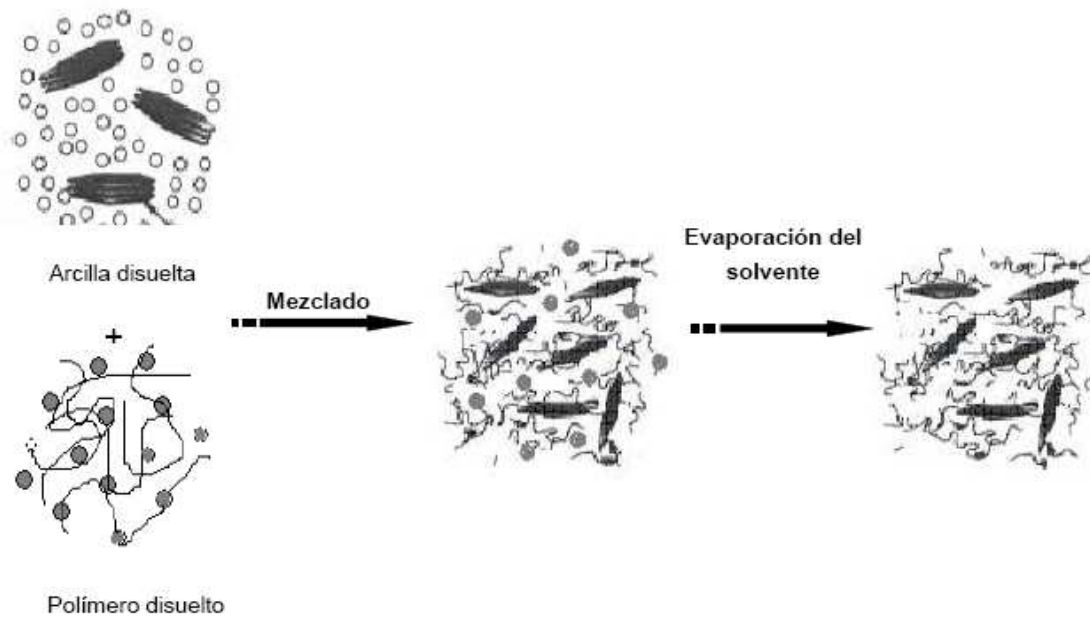


Figura 3.6 : Proceso de la síntesis en solución.

### Mezclado físico

En este proceso se mezcla las arcillas con el polímero en estado fundido. Si la superficie de la arcilla es bastante compatible con el polímero, este puede introducirse dentro los espacios entre las placas de arcilla y formar nanocompuestos exfoliado o intercalado.

Una cizalla alta ayuda en el proceso produciendo una exfoliación mecánica de la arcilla. Si la cizalla no está bastante alta, el mezcla no se realiza bien.

Este proceso de mezclado en fundido es de gran interés por la industria porque se puede utilizar con las tecnologías convencionales como extrusión, tecnología barato y rápido. También, se puede utilizar este proceso con muchos polímeros, sin utilizar disolvente.



Figura 3.7 : Proceso del Mezclado físico.



## 4. Materiales

### 4.1. Ácido poliláctico.

El ácido poliláctico, PLA, es el poliéster alifático resultante de recursos naturales mas importante en las industrias. Se ha estudiado en aplicaciones biomédicas y posteriormente en el sector de los envases.

La compañía principal en el mundo del PLA es Cargill-Down. Tiene la primera planta de producción del PLA, en Blair, Nebraska. Su capacidad de producción de PLA por año es de 140.000 toneladas [10].

El PLA es un polímero termoplástico, amorfo o semicristalino.

#### 4.1.1. Síntesis

La síntesis del ácido poliláctico fue estudiada por Carothers en 1932, científico de la empresa Dupont [11]. Ahora, 90% de la producción mundial es productiva con un proceso de fermentación.

Los materiales de origen son principalmente el maíz y la caña de azúcar. Con una hidrólisis controlada, se produce azúcar de estos materiales de origen. Después, sobre este azúcar, como la glucosa, la sacarosa, o la dextrosa, se realiza una fermentación para producir el ácido láctico.

Después, se realiza la polimerización para producir el PLA.

Se puede sintetizar directamente el ácido poliláctico del ácido láctico con una poli condensación. Pero esta manera produce un PLA con un peso molecular muy bajo, con propiedades mecánicas insuficientes para utilizarlo.



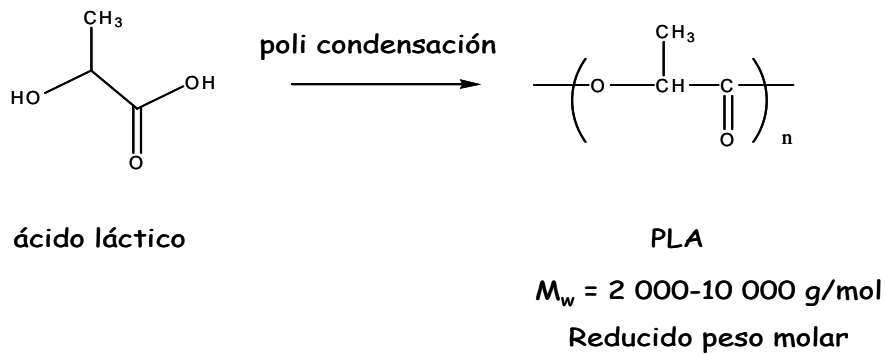


Figura 4.1 : Policondensación del ácido láctico.

Se puede alcanzar un mayor peso molecular si primero se transforma el ácido láctico en un diéster cíclico conocido como “lactide”. Para producir este lactide, se hace una depolimerización controlada del PLA con reducido peso molecular. Estos lactides son los nuevos monómero del PLA. Después, se realiza una polimerización por apertura de anillo del

diéster cíclico lo que permite de obtener PLA con alto peso molecular. Diferentes compuestos metálicos, organometálicos e inorgánicos de Zn y estaño han sido usados como iniciadores.

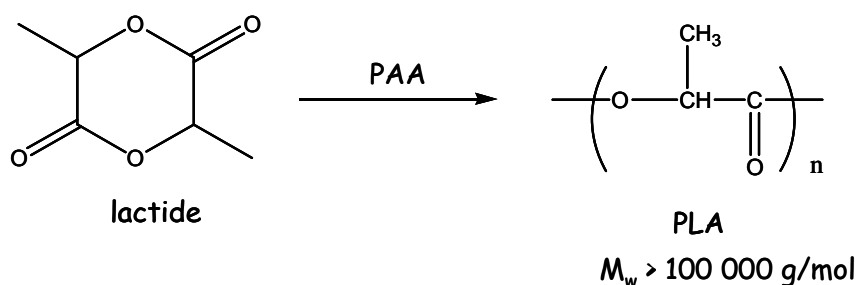


Figura 4.2 : Polimerización por apertura de anillo del Lactide

#### 4.1.2. Isomerismo óptico

El ácido láctico, base del PLA, tiene un carbono asimétrico, que es al origen de dos formas estereoisómeras diferentes, L-ácido láctico o D-ácido láctico [12].



Tanto el ácido láctico D como el L son física y químicamente idénticos en todos los aspectos excepto en que cada uno rota en dirección opuesta, D, dextrorrotación a la derecha y L, levorrotación a la izquierda.

Estas dos configuración dan lugar a tres estereoisómeros del lactide.

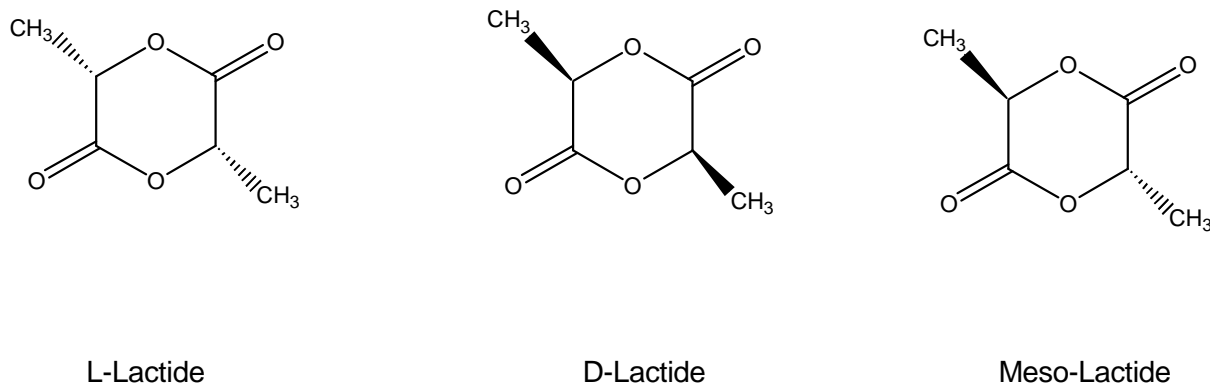


Figura 4.3 : Diferentes estereoisómeros del Lactide.

Las formas mas utilizadas son el L y D Lactide. La ultima forma, Meso-Lactide, se usa muy poco en la práctica.

El PLA obtenido de los lactides son en facto estereocopolimeros que contienen unidades de configuración L o D. Se nota generalmente este estereocopolimeros PLAX, donde X es la proporción en % molar de unidades de configuración L.

El isomerismo óptico del ácido láctico tiene una gran influencia sobre el metabolismo del monómero y las propiedades del polímero resultante.

#### 4.1.3. Propiedades:

Para realizar nuestro proyecto, hemos utilizado un PLA comercial de la empresa NatureWorks LLC, el NatureWorks® PLA polímero 2002D.

Este PLA se utiliza principalmente por los envases para lácticos, los envases para alimentación, los envases transparentes para alimentación, y para las copas o tazas para bebidas frías.



En la tabla 4.1 se muestra las propiedades del PLA, a partir de una ficha técnica extraída del catálogo comercial de NatureWorks [13], específicamente para aplicaciones de extrusión y termoconformación.

Tabla 4.1 : Propiedades físicas y mecánicas del PLA [13].

<b>Physical Properties</b>	<b>PLA Polymer 2002D</b>
Clarity	Transparent
Glass Transition Temperature, $T_g$	56.7-57.9°C
Melt Temperature, $T_m$	140-152°C
Specific Gravity, $\rho$	1.24 g / cc
Melt Density (200°C), $\rho_{\text{melt}}$	1.12 g / cc
Melt Index. g/10 min (210°C/2.16kg)	5-7
<b>Mechanical Properties</b>	
Tensile Strength @ Break (MPa)	53
Tensile Yield Strength (MPa)	60
Tensile Modulus (GPa)	3.5
Tensile Elongation, %	6.0

## 4.2. Cloisite 30B

En este estudio, hemos utilizado una arcilla de tipo montmorillonita : la Cloisite® 30B del grupo americano Southern Clay Products.

La Montmorillonita se presenta sobre la forma de laminillas por lo cuales las dimensiones de espesor son mucho mas pequeña que las longitudinales. Cada laminilla hace menos de 1nanometro de espesor pero su superficie el del orden del micrómetro. Además el espacio que hay entre dos laminillas se llama galería.



La Cloisite® 30B es una montmorillonita natural modificada con un sal de amonio cuaternario. En la tabla 4.2 se puede ver las características de esta arcilla [14].

Tabla 4.2 : Características de la Cloisite 30B

	Modificante orgánico	Capacidad de intercambio	Humedad	Perdida de peso	d <sub>001</sub>
Cloisite®30B	MT <sub>2</sub> EtOH	90meq/100g clay	<2%	30%	18,5Å (MMT natural=9,5Å)

La estructura del modificador orgánico de la Cloisite® 30B (el methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium) es :

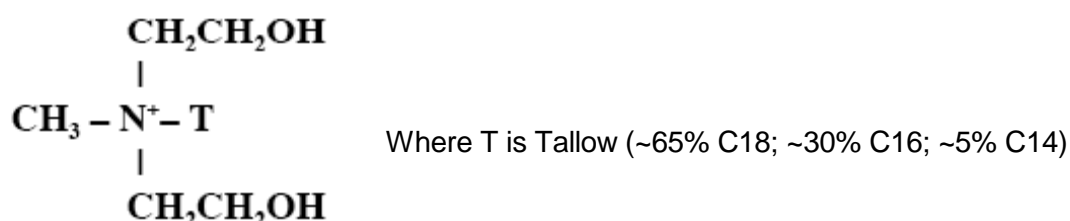


Figura 4.4 : El agente de acoplamiento usado en Cloisite 30 B.

La venta de esta montmorillonita no se expende a Europa, pero se ha trabajado con unas muestras enviadas para los trabajos de investigaciones.

### 4.3. Procesado

La complicación principal durante el procesado del PLA es la degradación. En efecto, los enlaces del polímero tienen a la sensibilidad hidrolítica y térmica importante. Pues, el procesado puede causar pérdidas importantes del peso molecular durante el conformado del material.

Por tanto, la técnica y las características del procesado influirán en las propiedades mecánicas finales de la pieza obtenida.



#### 4.3.1. El Mezcla :

Para mezclar nuestro PLA con la Cloisite 30B, hemos utilizado un mezclador interno de la firma Brabender. Esta maquina consiste en una amasadora de medición W 50 con calefacción eléctrica conectada a un PLASTOGRAPH® y una PLASTIC-CORDER® Estación LAB (figura 4.5)

En este tipo de mezclador, podemos solamente trabajar sobre cantidades pequeñas, al máximo 50 gramos.

Después, con el mezclador Brabender se puede hacer solamente de la inestimación, ver lo como se comporta nuestro material sin gastar grandes cantidades, antes de utilizar medidos para mezclar mas materiales, como la extrusora.

Con este maquina, podemos cambiar dos parámetros: la velocidad de rotación de las cuchillas mezcladoras y la temperatura de trabaja.



Figura 4.5: Amasadora de medición conectada al PLASTOGRAPH® y a la PLASTICCORDER® Estación LAB.

La maquina esta conectada a un ordenador. Diferentes datos del mezcla se registran y podemos ver sobre el monitor online la forma grafica o numérica de estos datos del ensayo.





La parte donde se realiza el mezcla, la amasadora, dispone de los siguientes componentes (Figura 4.6):

- soporte de amasadora con mecanismo y pared dorsal de la amasadora **(1)**
- parte delantera desmontable de la amasadora **(2)**
- cámara da amasado desmontable **(3)**
- cuchillas mezcladora tipo Banburi **(4)**

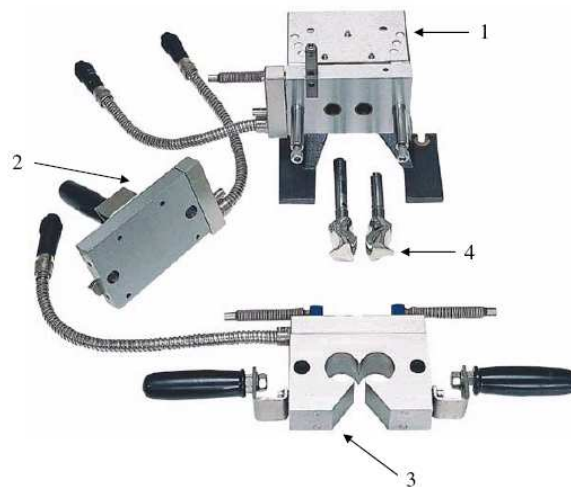


Figura 4.6 : Amasadora de medición desmontada

El mezclado fue llevado a cabo a 180°C. La cantidad de PLA empleado en cada carga de amasador fue de 45g. Previo al mezclador el PLA fue secado a 80°C durante 3h (tiempo en que se alcanzaba masa constante).

En la tabla 4.3 se presentan las condiciones de proceso empleadas, mientras que en la tabla 4.4 se especifican las proporciones de mezclas empleadas y la nomenclatura empleada a lo largo de este proyecto.



Tabla 4.3 : Condiciones de proceso.

Tiempo (min)	Velocidad de rotación de cuchillas (rpm)	Observación
2	10	Fusión de PLA. Al final de este tiempo se añade la arcilla.
8	50	Mezclado de Arcilla con el PLA.

Tabla 4.4 : Código y mezclas preparadas

Código	Cantidad de PLA (g)	Cantidad de Arcilla (g)	Observación
PLA-0-NP	-	-	Virgen, sin procesar
PLA-0	45	-	Para evaluar el efecto de proceso
PLA-1	45	0,45	-
PLA-5	45	2,25	-

#### 4.3.2. Determinación del porcentaje real de arcilla- calcinación directa

Para ver el porcentaje real de arcillas en nuestras mezclas, hemos realizado la calcinación directa de cada. Es un método para determinar el contenido de una fase no orgánica en una matriz orgánica.

Después de pesar inicialmente la muestra, calcinar la matriz orgánica y pesar el residuo. Así se puede calcular fácilmente el porcentaje de material inorgánico inicialmente presente en la muestra. Toda esta caracterización se determinó según la norma ISO 3451-1. [15]



La calcinación se divide en 4 partes:

Inicialmente, hemos puesto algunos gramos de nuestro material en un crisol, y hemos puesto el crisol en un horno mufla SELECTA 367 P.E a una temperatura de 600°C durante una hora (hasta masa constante), para limpiar, secar y eliminar los residuos que podrían estar dentro.

Después, hemos dejado enfriar el crisol a temperatura ambiente para pesarlo con una balanza de precisión de 0.1mg ( $m_1$ ), y puesto en un desecador durante una hora.

A continuación, hemos añadido algunos gramos ( $\approx 10$  mg) del material, y pesado el crisol ( $m_2$ ). Hemos quemarlo con un mechero (para obtener una combustión lenta) hasta que no salió mas humo de la muestra. Después, lo hemos puesto en el horno mufla a 600°C durante 45 minutos para estar seguro que no se quedaba parte orgánico en el crisol.

Al final, lo hemos salido del horno, dejado enfriarse hasta la temperatura ambiente, y pesado ( $m_3$ ).

Se hicieron tres ensayos para cada muestra.

Todo el material utilizado durante este calcinación fue secado previamente 3 horas a 80°C.

El porcentaje en masa de arcillas se obtiene por la ecuación :

$$\%_{arcillas} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_2} \times \frac{1}{\%orga} \times 100 \quad (\text{Eq : 4.1})$$

Donde % orga esta el porcentaje de materia orgánica proveniente del tratamiento comercial de la arcilla.

#### 4.3.3. Adecuación y fabricación de láminas para probetas.

El mezcla en el Brabender nos da granzas grandes, y muy duros. Para realizar las diferentes probetas, hemos realizado laminas de nuestro material por moldeo por compresión, y después hemos cortado dentro las diferentes probetas para realizar las caracterizaciones.

Se utilizó una maquina modelo PL-15 IQAP LAP Sociedad. Las condiciones de moldeo se presentan en la tabla 4.5. La temperatura empleada fue de 170°C. Hemos puesto 15gramos de material para realizar cada lamina y hemos utilizado un molde de dimensión 140 mm sobre 140 mm y de espesor 0,5 mm.

Antes de poner en la prensa, el material fue secado durante 3 horas a 80°C.



Tabla 4.5: Condiciones de moldeo.

Fase	Tiempo (min)	Presión (bar)	Observación
1	3	0	Fusion, homogenización
2	1	0 - 40	Desgasificado
3	3	40	Moldeo
4	10	40	Enfriamiento (entre placas refrigeradas)



## 5. Técnicas de caracterización.

### 5.1. Índice de Fluidéz (MFI).

Para determinar la fluidez de los nanocompuestos en estado fundido, se utilizó el ensayo del índice de fluidez con unas condiciones normalizadas, según la norma ISO 1133 [16].

El índice de fluidez gravimétrico se define como el flujo másico de polímero extrudido a través de un capilar (boquilla) con unas características determinadas, en condiciones controladas de presión y temperatura. Es un indicativo del peso molecular medio correspondiente a una distribución determinada de pesos moleculares [17].

El equipo utilizado fue un aparato CEAST modelo 6542/002, muestra en la figura 5.1. El ensayo se realizó a una temperatura de 210°C con un peso de 2,160 kg. Se aplicó un precalentamiento de 2 minutos. Los resultados fueron en [g/10min].

Se tomaron un mínimo de 8 medidas para hacer un medio y calcular el índice de fluidez. Todas las muestras fueron secadas previamente 3 horas a 80°C antes el ensayo.

### 5.2. Flexión Bajo Carga – HDT

La determinación de este parámetro térmico se realizó basado en el procedimiento de la norma ISO 75-1. En vista del reducido espesor de las probetas (0,5 mm) se procedió a realizar dicha mediación empleando un equipo DMTA TA INSTRUMENT Q800 en la configuración flexión por 3 puntos (span = 20 mm) en la modalidad isotensión estática e isotérmica.

En este caso la adaptación se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por TA INSTRUMENT [18]. Para el cálculo de la Fuerza a aplicar se empleó la ecuación 5.1, donde  $L_{DMA} = 20$  mm (span),  $W_{DMA} = 15$  mm (Ancho de muestra),  $T_{DA} = 0,5$  mm (espesor de muestra) y  $\sigma = 1,8$  MPa (Tensión aplicada).

$$F = \frac{2}{3} \left( \sigma \left( \frac{T_{DMA}^2 \times W_{DMA}}{L_{DMA}} \right) \right) \quad (\text{Eq. 5.1})$$



Se aplicó una velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A partir del registro desplazamiento del punto de aplicación de carga ( $d_{\text{carga}}$ ) Vs. Temperatura, se determinó la temperatura a la cual el  $d_{\text{carga}}$  era equivalente a una deformación en la cara sometida a tracción de la probeta era de 0,128%.

### 5.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La idea del método es de calentar al mismo tiempo una muestra de polímero y una referencia inerte, normalmente en una atmósfera de nitrógeno, y medir los cambios del flujo de calor que genera las transiciones térmicas de la muestra [19].

Para este trabajo, el equipo fue un calorímetro DSC PERKIN ELMER *Pyris-1* acoplado con un sistema de refrigeración PERKIN ELMER *Intercooler IIP*. Todos los ensayos fueron realizados en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$  de alta pureza).

La calibración de la temperatura y de la entalpía del equipo se realizaron con muestras de estaño y plomo a las mismas velocidades de barrido empleadas en las evaluaciones ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

El material que se quería estudiar fue encapsulado en aluminio ( $m \cong 12 \text{ mg}$ ).

Todos los ensayos fueron realizados con los tratamientos térmicos sucesivos siguiente:

**(BH) Borrando de historia térmica:** Mantenimiento a la temperatura de  $230^{\circ}\text{C}$  por 3 minutos.

**(E1) Primer enfriamiento :** Enfriamiento controlado ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ) desde  $230^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  para dar una historia térmica y mantenimiento a la temperatura final por 1 minuto.

**(Q1) Primer calentamiento:** Calentamiento desde  $30^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$  y mantenimiento a la temperatura final por 3 minutos.

**(E2) Segundo enfriamiento:** Enfriamiento brusco a la máxima velocidad nominal posible ( $200^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ) desde  $230^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  y mantenimiento a la temperatura final por 1 minuto.

**(Q2) Segundo calentamiento:** Calentamiento controlado ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ) desde  $20^{\circ}\text{C}$  a  $230^{\circ}\text{C}$ .

A partir de los termogramas obtenidos se determinó para cada muestra los siguientes valores:



**En la región de la transición vítrea:** La variación entálpica ( $\Delta C_p$ ); Temperatura de inicio de transición vítrea ( $T_{g,onset}$ ),  $T_g$  a un 50% de  $\Delta C_p$  ( $T_{g,m}$ ),  $T_g$  final ( $T_{g,f}$ ) y ancho de la transición como la diferencia entre  $T_{g,f}$  et  $T_{g,o}$  ( $\Delta T_g$ ). Estos parámetros fueron calculados usando el programa de tratamiento de los datos del equipo y según los métodos de extrapolación de las líneas de flujo de calor ( $dQ/dt$ ) de las regiones pre y post transición y de la pendiente del escalón.

**En la región de fusión:** Temperatura de inicio de fusión ( $T_{f,onset}$ ), tomada como la intersección de la pendiente del pico endotérmico con la base del mismo; Temperatura de fusión ( $T_f$ ), tomada como el máximo del pico endotérmico; La entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ), correspondiente al área del pico endotérmico (encerradas por las señales de cristalización y de fusión con la línea base) y calculada por integración numérica.

## 5.4. Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA)

Para estudiar el comportamiento viscoelástico de los polímeros, se utiliza el DMTA. Esta técnica se puede también usar para detectar diferentes fenómenos de relajación como por ejemplo la transición vítrea de nuestra muestra.

En nuestro caso, lo usamos para verificar los resultados de la temperatura de la transición vítrea obtenidos por el DSC, y también, para comparar el comportamiento de nuestros diferentes nanocompuestos.

La DMTA utiliza el principio de estímulo-respuesta. La técnica se basa en el hecho que la respuesta de una deformación impuesta a un material viscoelástico no es instantánea.

El principio de DMTA es de someter una deformación sinusoidal a la probeta y medir la tensión sinusoidal desfasada que resulta. Esta deformación se hace en un rango de temperaturas amplio, y con una frecuencia fija.

Pues, el DMTA permite conocer la tensión sinusoidal desfasada que origina una deformación igualmente sinusoidal a la que se somete la probeta un función del tiempo o la temperatura.

A partir de estos resultados se puede calcular el módulo dinámico debido a la deformación alternante. De los resultados se puede sacar información del grado de viscoelasticidad y determinar los cambios de estructura que ocurre en el material a ciertas temperaturas.

Matemáticamente la deformación sinusoidal en cada instante tiene la expresión siguiente :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (\text{Eq. 5.2})$$



donde  $\varepsilon_0$  es la deformación máxima aplicada,  $\omega$  la frecuencia angular y  $t$  el tiempo.

Nuestro probetas responde con un retraso a la deformación aplicada. La tensión resultante en cada instante es :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Donde  $\sigma_0$  es la deformación máxima y  $\delta$  el ángulo de fase. Para facilitar los cálculos separamos la parte imaginario de la parte real y obtenemos:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Para facilitar el estudio vamos a poner este expresión en una expresión compleja, con  $E^*$  el modulo de elasticidad complejo.  $E'$  es la parte del módulo que esta en fase con la deformación y  $E''$  corresponde a la parte imaginaria o modulo de perdidas. Las expresiones matemáticas son :

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (\text{Eq. 5.5})$$

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (\text{Eq. 5.6})$$

y

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

$E'$  representa la energía que el material almacena como consecuencia de la deformación pero de forma reversible y recuperable mientras  $E''$  corresponde a la energía que el material disipa irreversiblemente. Como se puede ver  $E'$  y  $E''$  dependen de la frecuencia pero no del tiempo.

Para determinar los cambios de estructura en el material (como la temperatura de transición vítrea), se debe que graficar  $\tan \delta$  en función de la temperatura, donde  $\tan \delta$ , el factor de perdida, es el cociente entre  $E''$  y  $E'$ , los dos partes del módulo de elasticidad complejo.

Sobre las curvas de los resultados, se puede ver la valor de la transición vítrea: se toma al máximo de pico del  $\tan \delta$ . Además, podemos ver una disminución del modulo  $E^*$  a la misma temperatura.





En el presente proyecto se ha utilizado un equipo de la compañía TA Instrument, y el modelo era la DMA Q800. Los ensayos fueron realizados aplicando una carga de 0,01 N, una frecuencia de 1Hz y una velocidad de calentamiento de 2°C/min desde 30°C hasta 100°C. La configuración de ensayo fue la de barra empotrada en un extremo (single cantilver), con probetas rectangulares 15x35 mm<sup>2</sup>.

## 5.5. Ensayo de Tracción.

Se ha empleado una máquina de ensayos Galdabini Sun 2500 (figura 5.1) equipada con célula de carga de 25 kN o 1kN, con velocidad de desplazamiento de mordazas constante.

Se utilizó para la medición del alargamiento porcentual un videoextensómetro MINTRON OS-65D ((1) en la figura 5.1). Un software informático registre la variación relativa de la longitud de referencia de la probeta en cada instante del ensayo en la zona normalizada, y trata los informaciones.

Para los ensayos, se utilizaron probetas normalizadas en forma halterio correspondientes al tipo V de la norma ASTM D-638. Las probetas fueron obtenidas cortando un rectángulo en las laminas, después utilizando una fresa.

Los ensayos se realizaron a 2 mm/min y a temperatura ambiente ( $18 \pm 2$  °C). Por cada material diferente, se utilizaron un mínimo de 5 probetas.

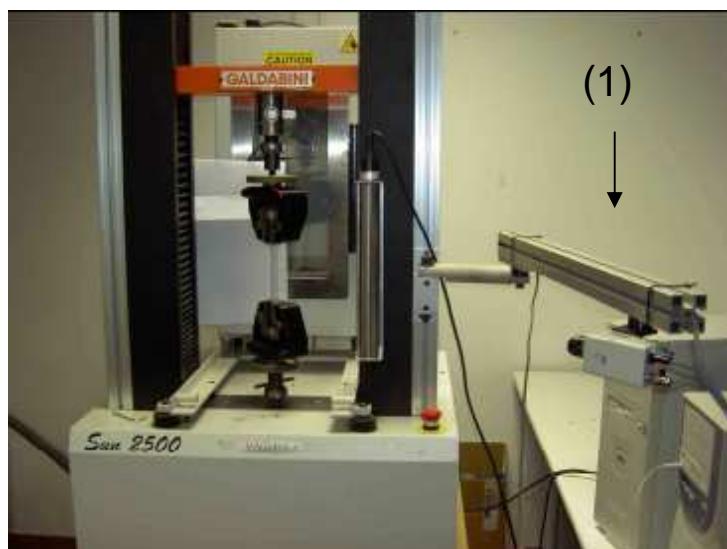


Figura 5.1: Máquina para los ensayos de tracción



Con las curvas Fuerza vs. Deformación obtenidas con el software, se determinaron los siguientes parámetros:

**Módulo de Young o Elástico (E):** corresponde a la pendiente en la zona lineal inicial de las curvas.

**Tensión a cedencia ( $\sigma_y$ ):** también conocido como resistencia a la tracción o tensión de fluencia y se define para el tipo de curvas obtenidas como la tensión en el punto de máxima carga después de sobrepasar el límite de proporcionalidad entre tensión y deformación.

**Deformación en el punto de cedencia ( $\epsilon_y$ ):** corresponde al porcentaje del alargamiento en el punto de carga máxima.

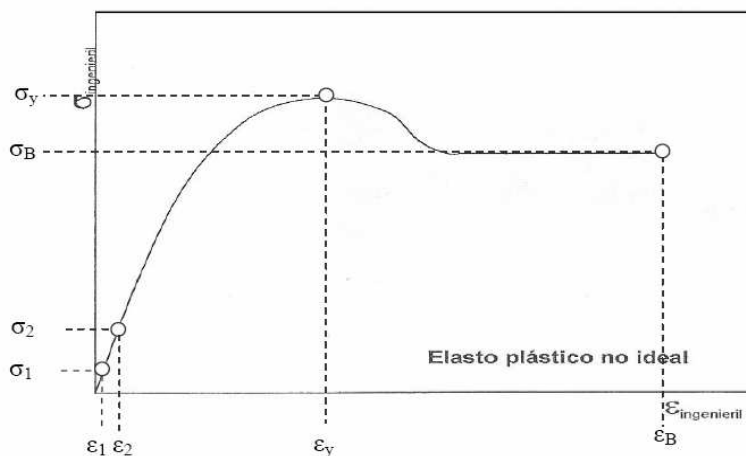


Figura 5.2 : Curvas típicas de ensayo de tracción.

## 5.6. Microscopia Electrónica a Transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular representando un importante papel en el análisis morfológico de los polímeros.

El fundamento de la microscopia electrónica es esencialmente el mismo que el de la microscopia óptica, siendo la naturaleza de la radiación empleada en cada caso la principal diferencia entre ellas: un TEM utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto mientras que un microscopio óptico utiliza la onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.



La principal limitación del TEM es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general que puede introducir artefactos en materiales de dureza intermedia-baja como son los sistemas poliméricos. Además, la preparación de muestra es tediosa y complicada: Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas.

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de tungsteno o wolframio que emite electrones cuando se calienta. Después, los electrones son acelerados mediante un elevado campo eléctrico (80-100 kV).

El haz de electrones es enfocado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras; la primera recoge la imagen del filamento y la segunda controla el área de iluminación. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra.

A continuación, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente proyectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final.

Todas las lentes son de naturaleza electromagnética porque deben influenciar un haz de electrones, y lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica.

El sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio.

Los estudios de Microscopía Electrónica a Transmisión de este presente proyecto fueron realizados en el laboratorio Servicios Científico-Técnicos de la UB, en Barcelona. La máquina usada fue un Hitachi 800MT. Se empleaba un voltaje de 300 kV.

Para preparar nuestras probetas y realizar las secciones ultradelgadas, fue utilizado un cuchillo de diamante en un ultra-microtomo Reichert 701700.



## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Porcentaje de arcilla “real”

La Tabla 6.1 muestra los resultados obtenidos tras la calcinación. La variación observada respecto al valor nominal se atribuye a la fracción en peso que corresponde a la fase orgánica del tratamiento superficial de arcilla. Según ensayos de termogravimetría esta fracción corresponde a un 0,7%.

Tabla 6.1: El contenido de arcilla en las mezclas preparadas.

MUESTRA	% Cloisite <sup>®</sup> 30B w/w
PLA-1	0,75 ± 0,03
PLA-5	4,85 ± 0,14

### 6.2. Influencia del procesado sobre el PLA

Para observar la influencia del proceso sobre el PLA puro, hemos comparado las granzas de PLA puro (PLA-0-NP) con PLA pasado en el mezclador interno (PLA-0).

#### 6.2.1. Índice de Fluidez (MFI)

Los resultados se muestran en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 : Resultados del MFI del PLA-0-NP y PLA-0

Materiales	MFI (g/10min)
PLA-0-NP	7 ± 0,21
PLA-0	8,5 ± 0,25



Se nota que el índice de fluidez del PLA cambia con el proceso, con un incremento de 21%. Este indica que las cadenas del polímero sufren de una pequeña degradación en el mezclador interno. Las cadenas están más cortas, es más fácil fluir.

### 6.2.2. Flexión Baja Carga - HDT

Las figuras 6.1 muestra los resultados del ensayo de HDT sobre el PLA-0-NP y el PLA-0.

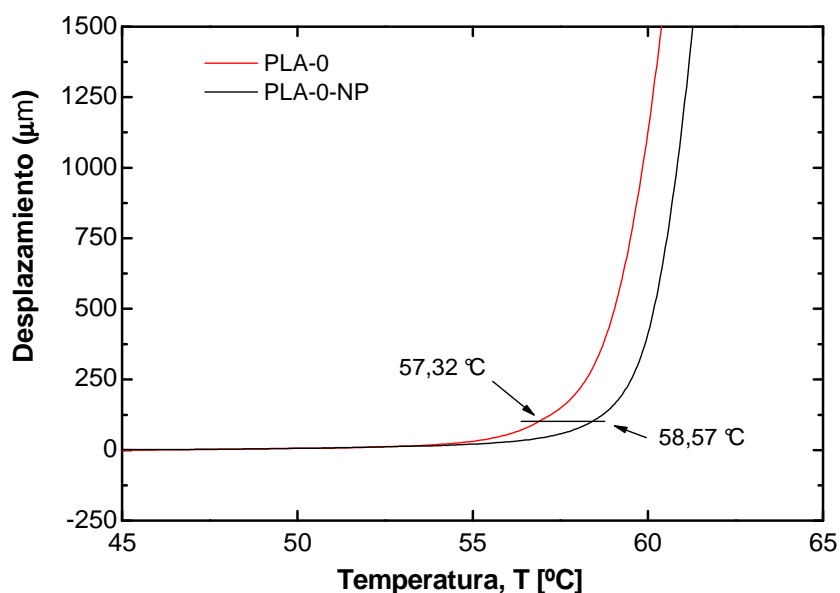


Figura 6.1 : Desplazamiento en función de la temperatura.

Se observa que la curva del PLA-0 es ligeramente diferente que la del PLA-0-NP. Prácticamente, la variación es imperceptible por lo que se puede decir que el proceso de degradación es tan pequeño que no afecta esta propiedad.



### 6.2.3. Calorimetría Diferencial de barrido – DSC

La figura 6.2 muestra los termogramas obtenidos durante el primer enfriamiento controlado (E1). No se aprecian diferencias entre las muestras analizadas. En ambas sólo se aprecia la señal correspondiente a la vitrificación, lo que en principio indicaría que el PLA empleado (previo y tras el procesamiento), a la velocidad de enfriamiento empleada es incapaz de cristalizar.

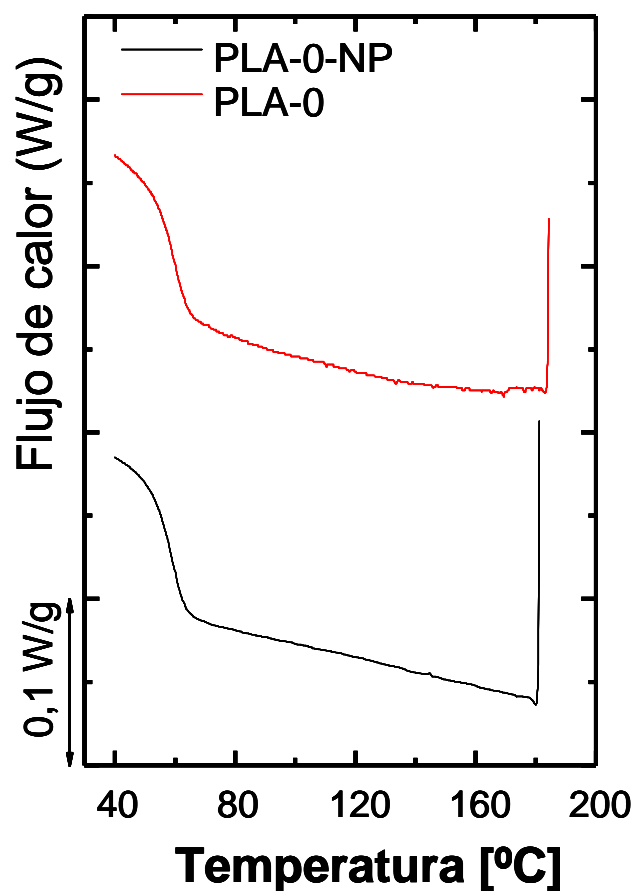


Figura 6.2 : Termogramas con curvas del enfriamiento lento del PLA-0-NP y PLA-0.

En la figura 6.3 se presentan los termogramas tras a) el enfriamiento E1 y b) tras el enfriamiento brusco (E2). Ambas muestras en ambas condiciones presentan una señal clara de transición vítrea alrededor de 63°C. Destaca la señal en forma endotérmica tras el



escalón característico de  $T_g$ , denominado relajación entálpica, y que representa la cantidad de calor desprendida durante el proceso de relajación molecular en condiciones isotérmicas.

Este fenómeno aparece generalmente en materiales amorfos o con una rigidez estructural elevada. El proceso de vitrificación en polímero es de “no equilibrio”, lo que quiere decir que el tamaño del ovillo estadístico siempre es mayor al que le correspondería a dicha velocidad de enfriamiento si el proceso fuese de “equilibrio”. Con el tiempo, y dependiendo de la temperatura de almacenamiento, el ovillo tiende a “compactarse”, con lo que el proceso de movimientos moleculares (relajación) que se llevan a cabo durante la transición vítrea requerirá un consumo de energía adicional.

En las muestras analizadas se observa que prácticamente el tamaño de la señal no cambia con el procesamiento, pero sí con la velocidad de enfriamiento aplicada, siendo más pequeña para enfriamientos bruscos. Esto es consecuencia de que en el primer caso, con una velocidad de calentamiento más importante, se ha dado tiempo para “compactar” los ovillos durante el enfriamiento.

Después del procesamiento, e independientemente de la velocidad de enfriamiento empleada, se observa un proceso de cristalización en frío durante el calentamiento. Este puede ser consecuencia del proceso de degradación que se presenta.

Después del procesamiento, las cadenas al tener una menor longitud pueden presentar un proceso de reorganización cristalina pasada la  $T_g$ . No obstante, con todo y ese proceso de degradación la cinética es muy lenta ya que durante un enfriamiento lento (E1) no se aprecian señales exotérmicas de cristalización. La tabla 6.3 resume los valores numéricos de las transiciones.



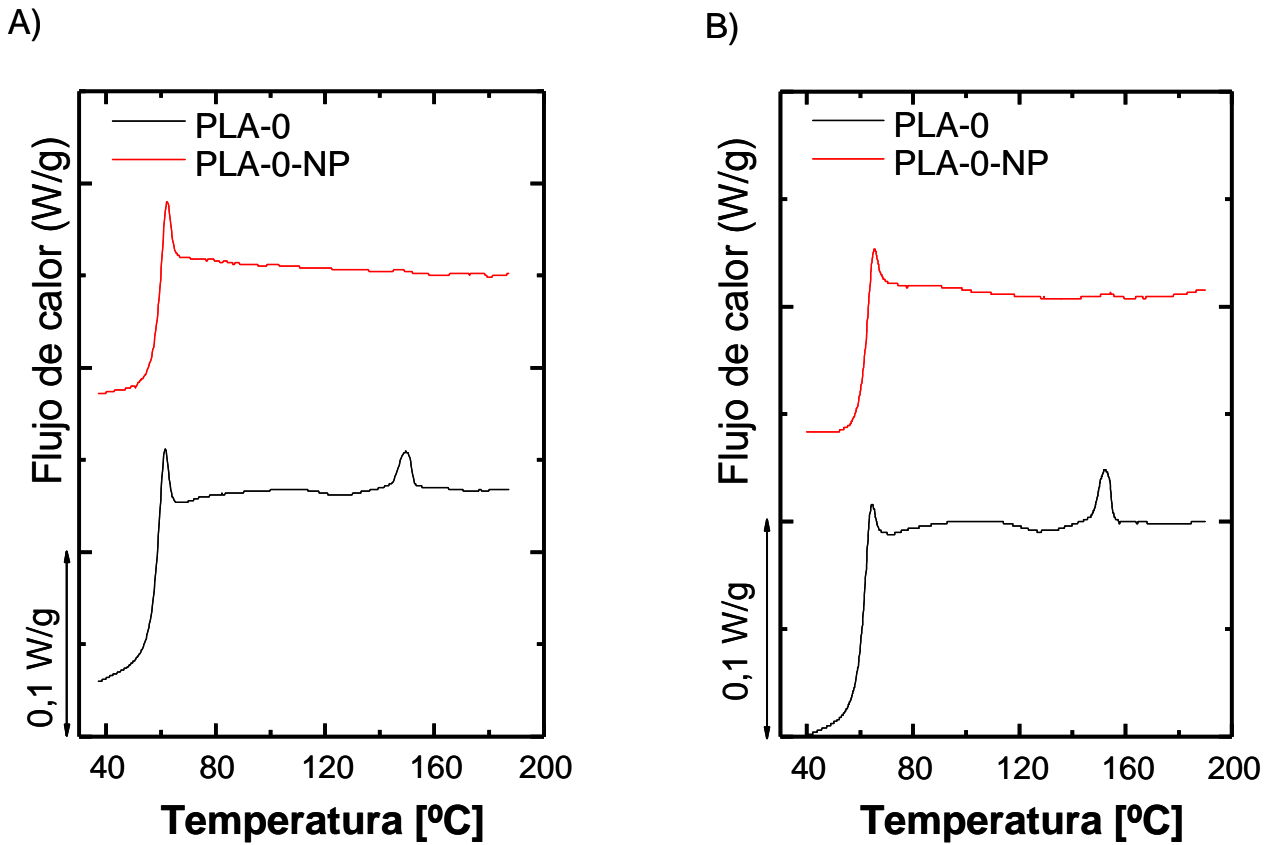


Figura 6.5 : (A) Calentamiento tras enfriamiento controlado a 10°C/min (E1) y (B) tras enfriamiento brusco (E2) del PLA-0-NP y PLA-0.

Tabla 6.3 :  $T_g$  y  $T_m$  del PLA-0-NP y del PLA-0

Material	$T_g$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c-c}$ (°C)	$\Delta H_{cristalización}$ (J/g)	$T_{m,onset}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fusión}$ (J/g)
Primer calentamiento (Q1) (A)							
PLA-0-NP	63,26	-	-	-	-	-	-
PLA-0	62,56	116,45	127,40	0,29	147,43	152,50	0,76
Segundo calentamiento (Q2) (B)							
PLA-0-NP	63,26	-	-	-	-	-	-
PLA-0	62,24	115,27	127,40	0,45	147,40	152,18	0,84





#### 6.2.4. Análisis térmico mecánica dinámico - DMTA

Las figuras 6.7, 6.8, 6.9, muestran las tendencias de los parámetros mecánicos en función de la temperatura obtenidos: Módulo de almacenamiento ( $E'$ ), Módulo de pérdida ( $E''$ ) y ángulo de desfase ( $\tan \delta$ ), respectivamente. En la tabla 6.2 se presentan los parámetros numéricos obtenidos para la zona de transición vítrea considerando como el máximo de la señal  $E''$  y de  $\tan \delta$ .

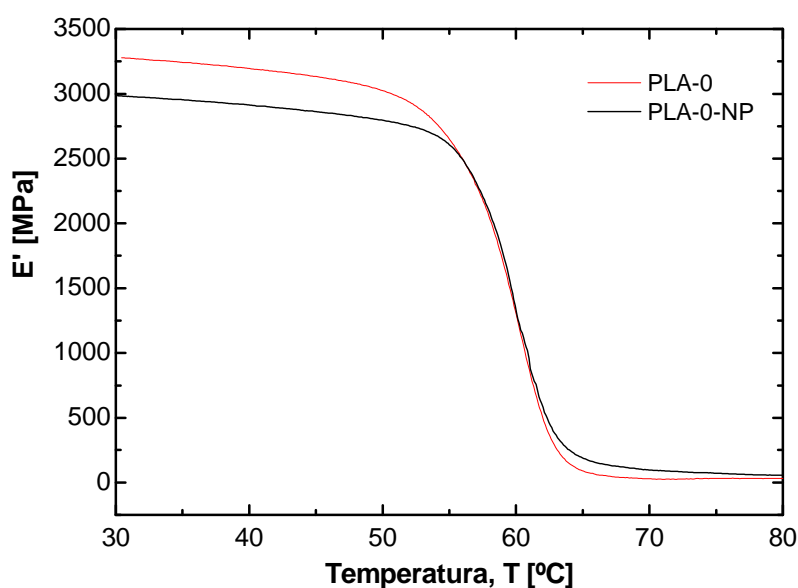


Figura 6.7 : Variación del Módulo elástico ( $E'$ ) del PLA-0-NP y PLA-0 con la temperatura.

Se observa que hay una disminución aparente en el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) a 30°C después del procesamiento, cosa que sería ilógico si consideramos el proceso de degradación antes discutido. Si se considera el determinado a 65°C (después de la transición vítrea), la tendencia parece lógica (mayor valor para el PLA-0), ya que al haber una disminución de la longitud de cadena hay menor número de enredos moleculares y el sistema es menos rígido.

Si toma en cuenta la ecuación que se emplea para determinar  $E'$  a partir de los datos obtenidos del equipo (Ec. 6.1), se puede ver que cualquier variación mínima en el espesor, produce un cambio importante en el valor de  $E'$  que puede influir en el valor determinado a 30°C de forma “drástica” corrigiendo la tendencia ilógica: una disminución de espesor ocasiona un aumento en  $E'$ . En cambio, a 65°C, se magnifica la tendencia (o a lo sumo se mantiene).



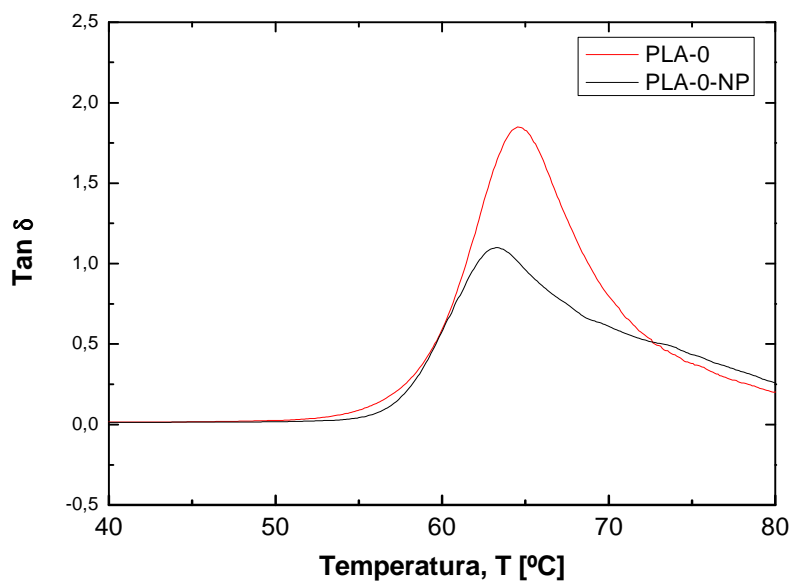


Figura 6.9 : Variación de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) del PLA-0-NP y PLA-0 con la temperatura.

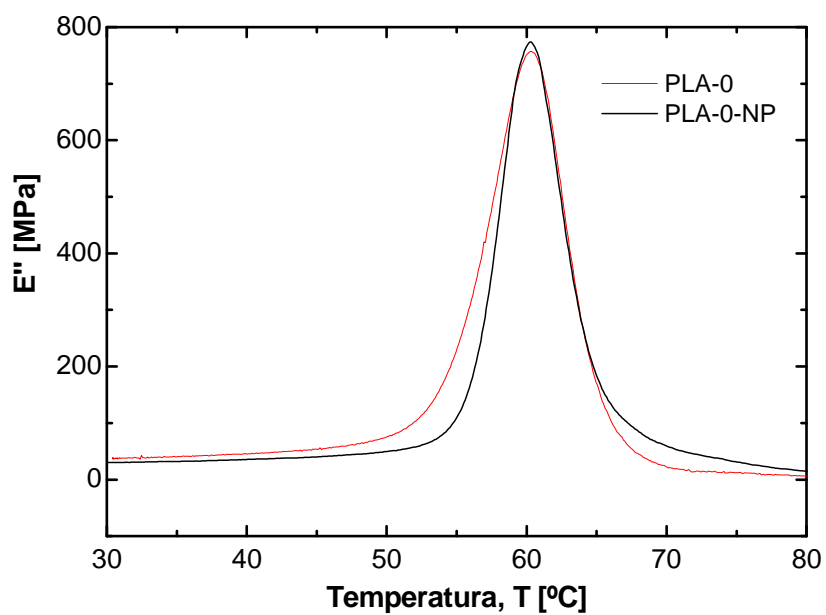


Figura 6.8 : Variación del Módulo viscoso ( $E''$ ) del PLA-0-NP y PLA-0 con la temperatura.



Este hecho se constata si se observa la señal de E" y Tan  $\delta$  (figura 6.8 y 6.9). Después que se presenta el máximo de la señal hay un hombro, lo que podría entenderse como una ampliación del espectro de la relajación molecular (tiempos de relajación): aumento en la polidispersidad de la longitudes de cadenas, cadenas más cortas con más movilidad.

Por otro lado, se sabe que Tan  $\delta$  es un parámetro que representa "cuan eficientemente se pierde la energía en rearrreglos moleculares y fricción interna" [20]. Es por ello que se le llama parámetro de amortiguamiento (damping). La particularidad que tiene es que no muestra dependencia con la geometría de la muestra (véase ecuación 6.1 [18]), por lo que suele ser empleado como parámetro de "chequeo de errores".

En este caso y según la figura 6.9 se observa que el mayor "amortiguamiento", mayores pérdidas energéticas por rearrreglos moleculares, lo presenta el PLA después de ser procesado. Esto es lo que cabría esperar considerando que el proceso de degradación leve favorece la movilidad de las cadenas debido a la menor longitud que estas presentan.

En general, los valores de Tg determinados (tabla 6.4) prácticamente no se observan variaciones producto del procesamiento.

$$E = \frac{K_s}{F_c} \cdot \frac{L^3}{12 \cdot I} \cdot \left[ 1 + \frac{12}{5} \cdot (1 + \nu) \cdot \left( \frac{t}{l} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 6.1}$$

$$F_c = 0,7616 - 0,02713x\sqrt{\frac{L}{t}} + 0,1083\ln\left(\frac{L}{t}\right) \quad \text{Ec. 6.2}$$

Donde :

E = modulo elástico

L = longitud de la muestra

t = espesor de la muestra

I = momento de inercia de la muestra.

$$I = \frac{wt^3}{12} \quad \text{Ec. 6.3}$$

$\nu$  = Poison's ratio

$K_s$  = rigidez medida

$F_c$  = factor de corrección del clamping



Tabla 6.4 : Tg del PLA-0-NP y del PLA-0 con el DMTA

MATERIAL	E' (MPa) 30°C/65°C	Tg (°C)	
		E''	Tan $\delta$
PLA-0-NP	2987 / 189	60,36	63,28
PLA-0	3278 / 90	60,45	64,60

### 6.2.5. Ensayo de tracción

La figura 6.10 muestra una curva típica tensión-deformación ingenieril obtenida para el PLA-0-NP y para el PLA-0. Se aprecia que el comportamiento es característico de polímeros dúctiles: una vez que llega al punto de cedencia (máximo local de tensión) hay una caída de la tensión. Justo cuando empieza a estabilizar de nuevo la tensión (indicativo de inicio de propagación de cuello) se presenta la ruptura. Por eso es que decimos que el comportamiento es de polímero dúctil sin estabilización de cuello.

La tabla 6.5 presenta un resumen de los resultados obtenidos. Los valores de ruptura no se han considerado en este estudio ya que suelen ser muy dispersos, y en este caso en especial aún más debido a la forma de obtener las probetas (fresado de láminas), que promueve mayor cantidad de defectos (micro-fisuras).

Se puede observar una disminución del módulo elástico (E) después del procesamiento, lógico debido a la degradación moderada. La tensión a la cedencia ( $\sigma_y$ ) se mantiene constante, pero aumenta la deformación para iniciar la deformación plástica ( $\epsilon_y$ ). Estos es lógico si pensamos que la tensión necesaria para iniciar la deformación plástica (estiramiento de la red de enredos moleculares) no tiene razón de modificarse, aunque la flexibilidad de esta red sí, ya que el número de enredos disminuye.

Lo anterior hace pensar que el trabajo necesario para iniciar la deformación plástica parece estar aumentado, como consecuencia de la mayor flexibilidad de la red de enredos del material.



Tabla 6.5: Resultados de los ensayos de tracción sobre el PLA-0-NP y el PLA-0.

Parámetro	PLA-0-NP	PLA-0
E (GPa)	$2,45 \pm 0,19$	$2,23 \pm 0,08$
$\sigma_y$ (MPa)	$50,26 \pm 0,68$	$50,62 \pm 0,19$
$\epsilon_y$ (%)	$2,3 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,4$

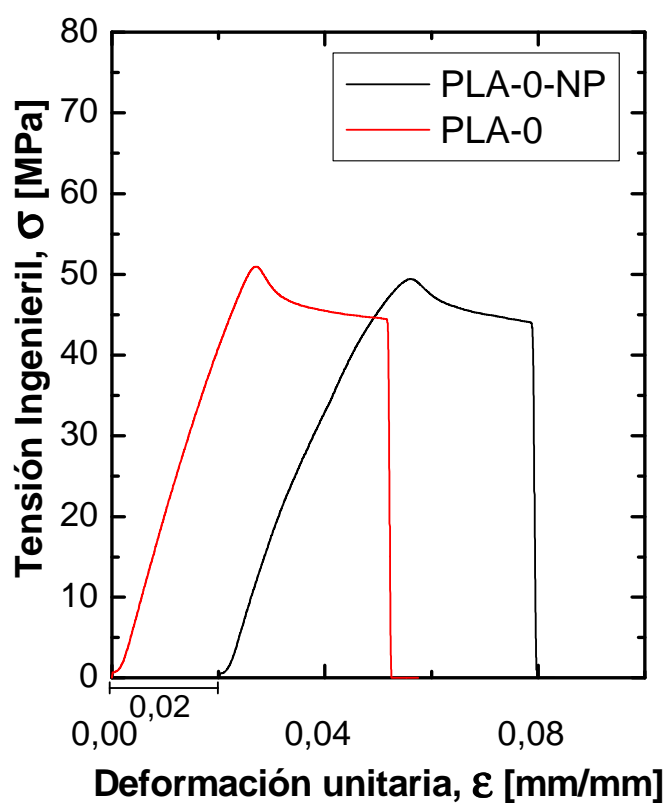


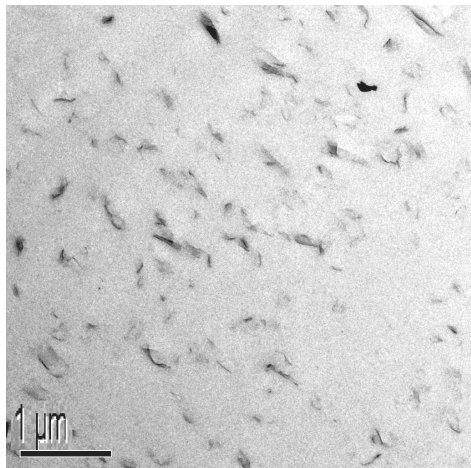
Figura 6.10: Curva típica tensión-deformación ingenieril del PLA-0-NP y del PLA-0.



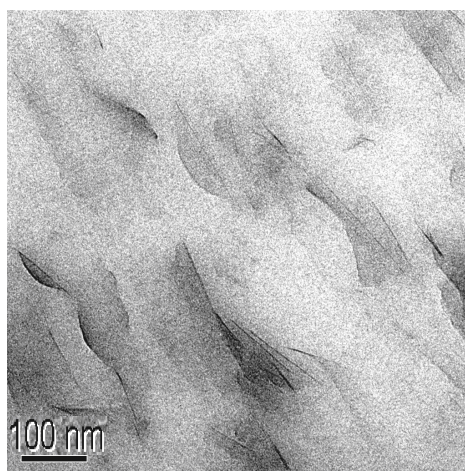
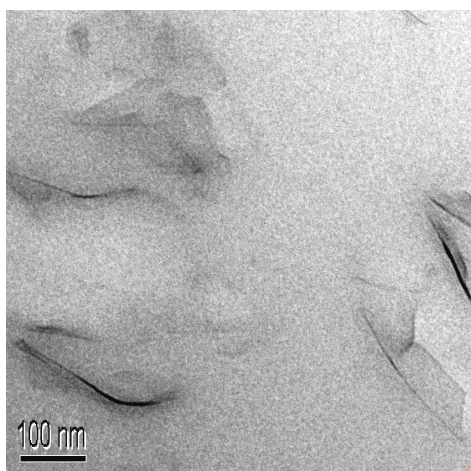
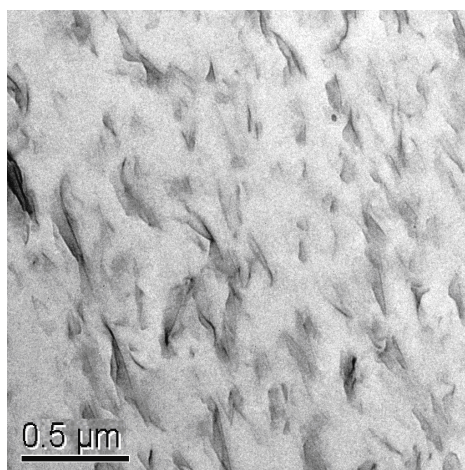
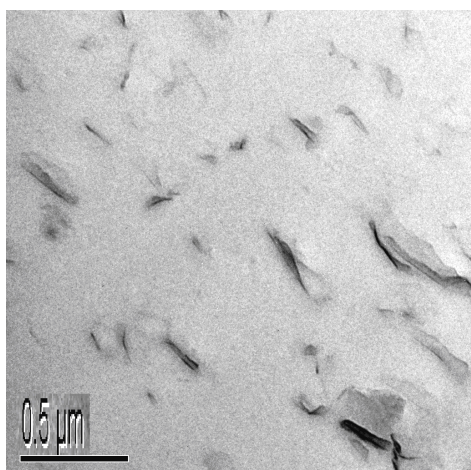
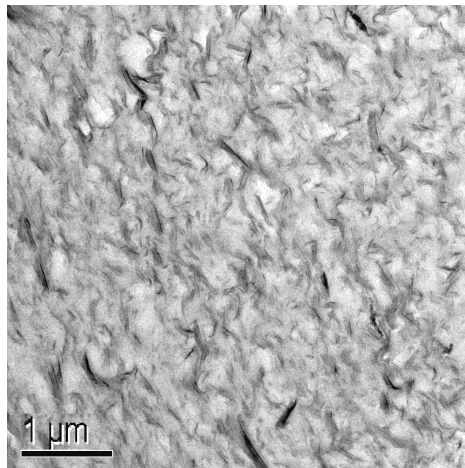
## 6.3. Caracterización del nanocompuesto

### 6.3.1. Grado de dispersión (TEM)

PLA-1



PLA-5



Figuras 6.11 : TEM fotografías del PLA-1 y del PLA-5 con varias ampliaciones.





En la figura 6.11 se presentan las micrografías TEM obtenidas para PLA-1 y PLA-5. Aparentemente, ambas muestran una buena dispersión (exfoliación). A mayores magnificaciones ( $\times 31000$ ) se observan laminillas del rango nanométrico, y algunos aglomerados en forma tactoide. Se puede decir que las condiciones de mezclado empleadas son bastante buenas.

### 6.3.2. Índice de Fluidez

Los resultados se muestran en la figura 6.12.

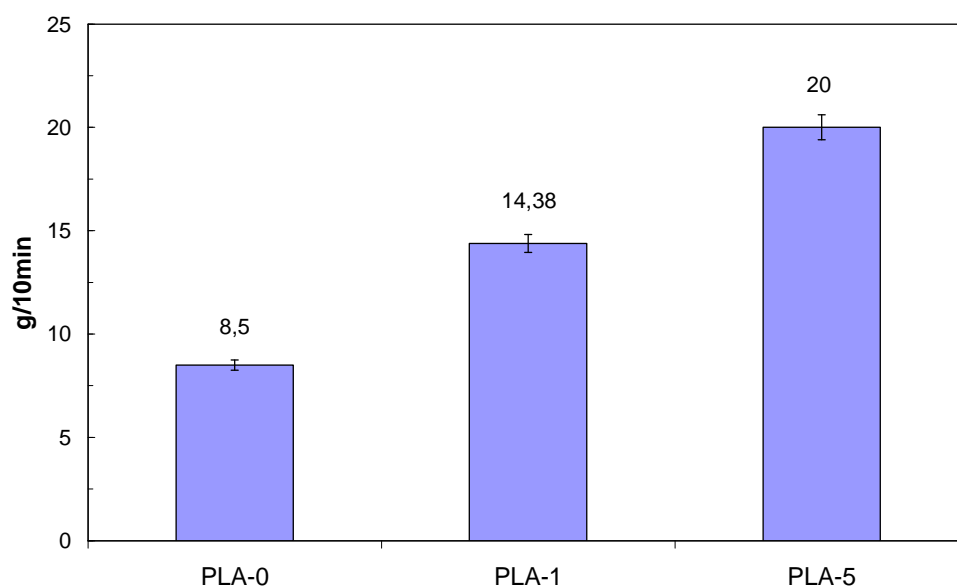


Figura 6.12 : Resultados del MFI del PLA-0, PLA-1 y PLA-5.

Se puede observar que a medida que aumento el % de Montmorillonita aumenta la fluidez hasta un 135% para el PLA-5 respecto al PLA-0-NP.

Por lo general se espera que la adición de cargas nanométricas, como la que se emplea en este proyecto, disminuya la fluidez (aumente la viscosidad) por un efecto restricto de la movilidad de la cadena. Al parecer, la Cloisite 30B en este caso realiza un efecto contrario. Quizás puede deberse a que presenta un 30% en peso de modificador orgánico, que actúa como lubricante entre cadenas.



### 6.3.3. Flexión Baja Carga – HDT

La figura 6.13 y la tabla 6.6 muestran los resultados del ensayo de HDT sobre nuestros nanocompuestos.

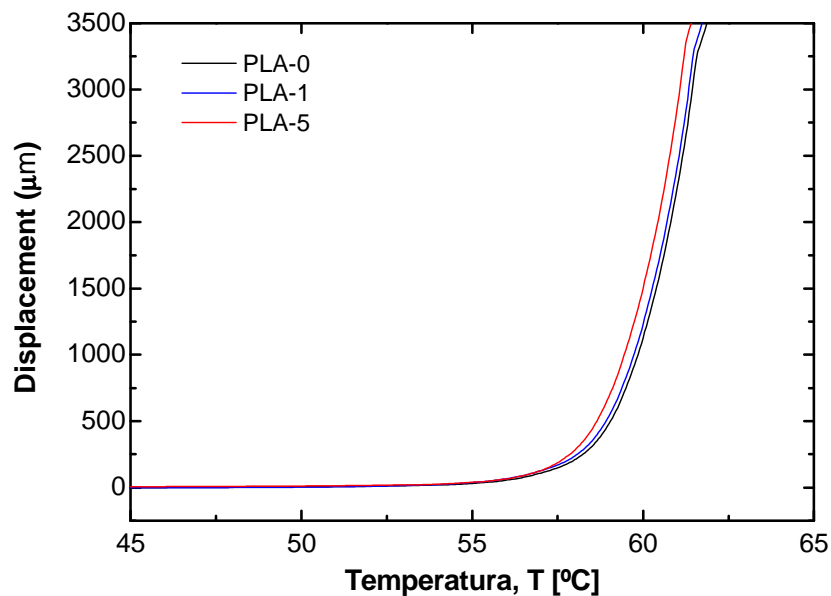


Figura 6.15 : Desplazamiento en función de la temperatura.

Tabla 6.6 : Temperatura HDT para el PLA-0, PLA-1 y PLA-5.

MATERIAL	Temperatura HDT (°C)
PLA-0	57,32
PLA-1	57,06
PLA-5	57,23

Se observa que las diferentes probetas no cambian. Se puede decir que la adición de arcillas en el PLA no afecta la temperatura HDT de los diferentes nanocompuestos.





### 6.3.4. Calorimetría Diferencial de barrido – DSC

En las figuras 6.16 y 6.17 podemos ver las curvas de calorimetría diferencial de barrido para el PLA-0, el PLA-1 y el PLA-5. En la tabla 6.7 se presentan los valores característicos de transición para cada caso (calentamientos controlados aplicados).

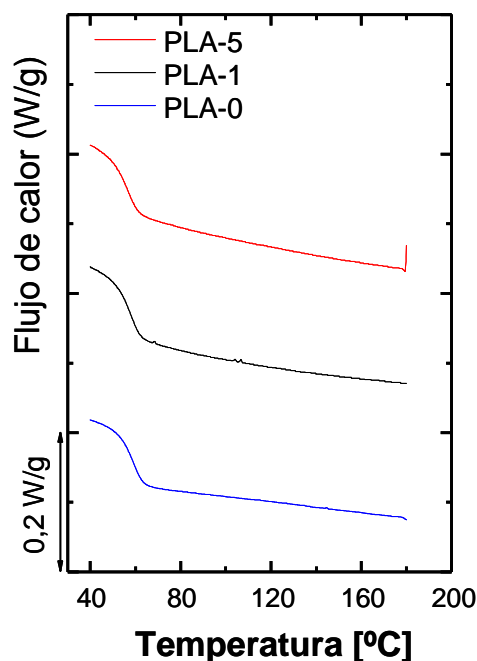


Figura 6.16 : Termograma con curvas del enfriamiento lento del PLA-0, PLA-1 y PLA-5.

Como sucede en el caso de la caracterización de los PLA puros, en este caso se aprecia que durante el enfriamiento lento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) no se presenta ninguna cristalización.

Por otro lado, se aprecia que a medida que aumenta el contenido de OMMT el valor de  $T_g$  (calculado como el middle point) disminuye hasta  $3^{\circ}\text{C}$ . No obstante, para la apreciación de este técnica es una variación leve. En todo caso podría atribuirse al “efecto plastificante” de la modificación superficial que tiene la CLOISITE 30B.

Habría que pensar también en cierta ruptura de cadenas (degradación) que pueda verse favorecida por la presencia de OMMT. La partícula al ser más rígida podría favorecer un cizallamiento mecánico local, generando calor y favoreciendo este proceso. Sin embargo, como se verá más adelante, este efecto puede verse compensando en la repuesta mecánica por la adición de la partícula rígida.

Durante los calentamientos controlados (Q1 y Q2) se observan que para todos los sistemas con OMMT hay una cristalización en frío. Las características son similares tanto para la muestra enfriada lentamente (E1) como para la enfriada rápidamente (E2) para cada caso.



De la figura 6.17 se puede observar que la señal exotérmica de cristalización en frío es más ancha para el caso PLA-1 que en el caso de la PLA-5. La temperatura de máxima cristalización ( $T_{c,c}$ , de la tabla 6.7) aumenta entre el PLA-0 y el PLA-1 y después, disminuye con el contenido de OMMT, pero siempre quedando una dentro del rango de señal de la otra.

También se puede observar en la tabla 6.7, que la entalpía de fusión que se observa aumenta (% de cristalinidad) con el contenido e MMT. Esto parece decir que la adición de OMMT favorece el proceso de cristalización en frío.

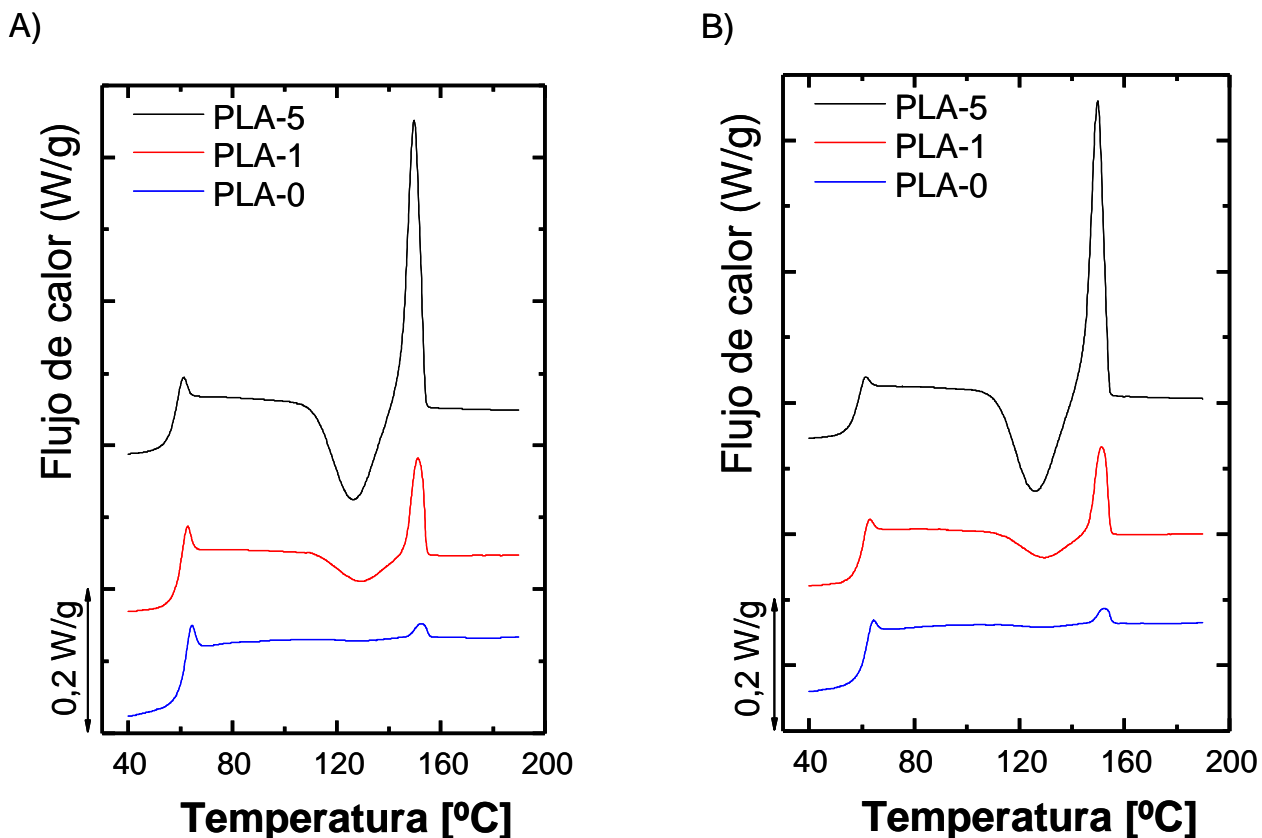


Figura 6.17 : (A) Calentamiento tras enfriamiento controlado a 10°C/min (E1) y (B) tras enfriamiento brusco (E2) del PLA-0, PLA-1 y PLA-5.

Para explicar esto tendría que pensar en dos fenómenos que actuarían en conjunto compitiendo. Por un lado, la presencia de arcilla rigidizaría el sistema, limitando el movimiento de las cadenas, por eso vemos la  $T_{c-c}$  aumentar cuando se añade 1% de OMMT.

Por otro lado, la presencia de la misma CLOISITE con el modificador “plastificante” favorecería la movilidad de la cadena para que formara los plegamientos de la cadena para generar las



lamelas cristalinas, por lo que el proceso de cristalización, una vez que tenga suficiente movilidad la cadena, sería más rápido. Esto explica la disminución de la  $T_{c-c}$  cuando se pasa de 1% a 5% en peso de OMMT. La presencia del modificante orgánico en el PLA-1 no debe ser suficiente frente al primer fenómeno contrariamente que dentro el PLA-5. Adicionalmente también habría que pensar que la misma laminilla serviría como núcleo de cristalización.

Para verificar esta hipótesis habría que hacer un estudio de cristalización isotérmica observando por microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) para ver el posible efecto nucleante durante el calentamiento.

Cuando se comparan las entalpías de fusión ( $\Delta H_{\text{fusión}}$  en la tabla 6.7) con las entalpías de cristalización ( $\Delta H_{c-c}$ , de la misma tabla), se observa que ambos valores son prácticamente iguales, lo que indica que todos los cristales “consumidos” durante la fusión que observa en el calentamiento provienen de los que se generan durante el calentamiento una vez pasa la  $T_g$ .

Comparando los valores de  $T_m$  entre las diferentes muestras se observa una ligera disminución a medida que aumenta el contenido de OMMT. Esto quiere decir la perfección de los cristales que se generan disminuye con el contenido de OMMT, quizás la interacción con el agente modificador de las arcillas esté afectando esto.

Tabla 6.7 : Valores características de la DSC del PLA-0, PLA-1 y PLA-5

Material	$T_g$ (°C)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c-c}$ (°C)	$\Delta H_{\text{cristalización}}$ (J/g)	$T_{m,onset}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{\text{fusión}}$ (J/g)
Primer calentamiento (Q1) (A)							
PLA-0	62,56	116,45	127,40	0,29	147,43	152,50	0,76
PLA-1	60,99	112,49	129,77	4,69	146,52	151,42	4,61
PLA-5	58,98	111,41	126,10	14,88	144,73	149,75	14,77
Segundo calentamiento (Q2) (B)							
PLA-0	62,24	115,27	127,40	0,45	147,40	152,18	0,84
PLA-1	61,02	113,18	129,45	4,44	146,55	151,43	4,53
PLA-5	59,34	111,51	126,12	16,43	144,75	149,77	16,65



### 6.3.5. Análisis térmico mecánica dinámico (DMTA)

Las figuras 6.18, 6.19 y 6.20 muestran las tendencias de los parámetros mecánicos en función de la temperatura obtenidos: Módulo de almacenamiento ( $E'$ ), Módulo de pérdida ( $E''$ ) y ángulo de desfasaje ( $\tan \delta$ ), respectivamente. En la tabla 6.8 se presentan los parámetros numéricos obtenidos para la zona de transición vítrea considerando como el máximo de la señal  $E''$  y de  $\tan \delta$ , así como los valores del  $E'$  a 30 y 65°C.

Las variaciones que se observan en la  $T_g$  son prácticamente despreciables, por lo que la OMMT parece no tener efecto sobre este parámetro.

Como cabría esperar, se observa que los materiales con OMMT presentan un aumento considerable en el  $E'$  a 30°C y 65°C : 8,2% y 83,3% de aumento, respectivamente por el PLA-1 comparado al PLA-0, y 10,4% y 96,7% por el PLA-5.

Analizando en detalle la figura 6.18 ( $E'$  vs.  $T$ ) se aprecia que previo a que se registre el máximo desfasaje (máximo en  $\tan \delta$ ) la resistencia termo-mecánica de los nanocompuestos supera a la del PLA. Haciendo una comparación rápida supongamos que se fija un valor de  $E'$  de 2750 MPa, se observa que entre el PLA puro el los nanocompuestos hay una diferencia de unos 2,5°C.

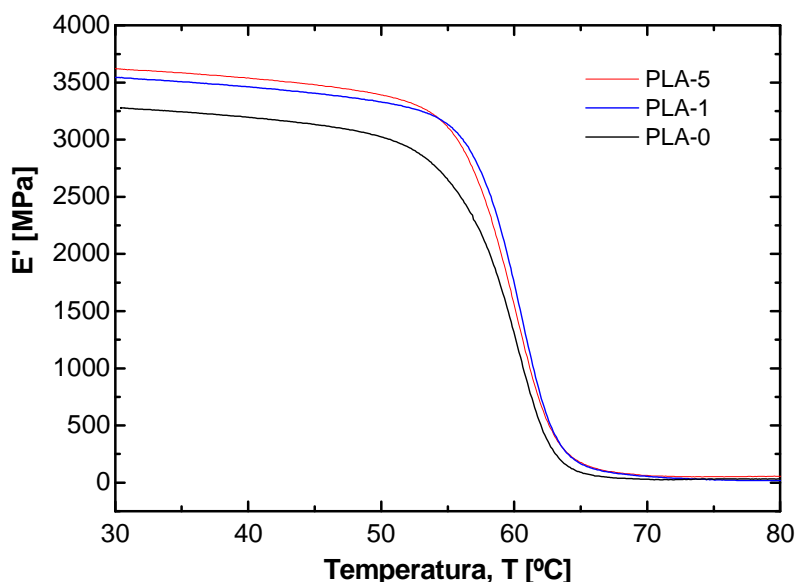


Figura 6.18 : Variación del Módulo elástico ( $E'$ ) del PLA-0, PLA-1 y PLA-5 con la temperatura.



Visto de otra forma, mientras no se alcance la  $T_g$ , la caída de  $E'$  se inicia a una temperatura levemente superior para los nanocompuestos preparados. Ahora bien, en la región cercana a la transición vítrea se ve claramente que la caída es más abrupta para los nanocompuestos que para el material puro. Esto podría ser consecuencia de efecto lubricante del tratamiento de la CLOISITE, ya discutido.

Como se puede ver en la figura 6.19 ( $\tan \delta$  vs.  $T$ ), la amortiguación (altura de la señal  $\tan \delta$ ) del PLA disminuye con la adición de OMMT (alrededor de 31% para PLA-1 y 37% para el PLA-5), lo que cabe esperar debido al efecto de restricción de movilidad molecular que ejerce la OMMT.

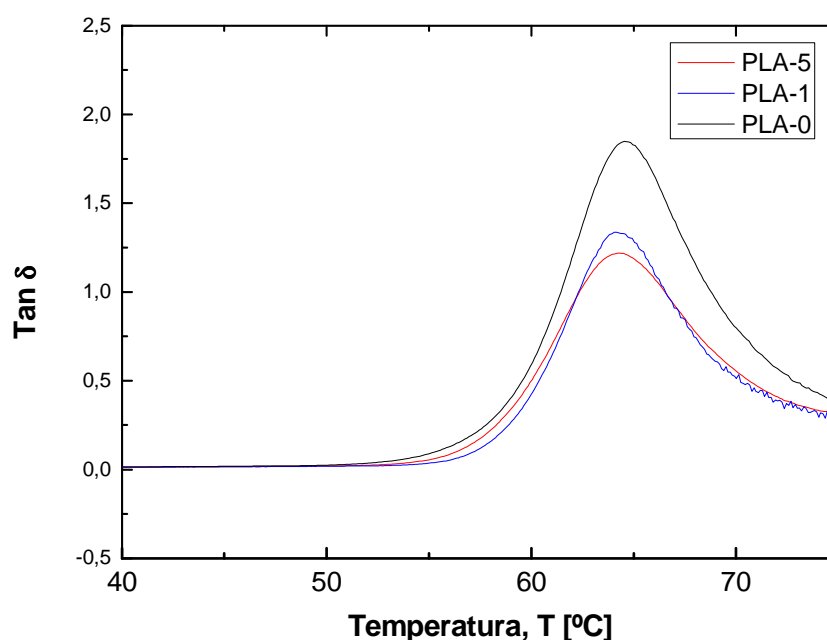


Figura 6.19 : Variación de la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) del PLA-0, PLA-1 y PLA-5 con la temperatura.

Otro detalle es el aparente “retardo” en temperatura para el inicio de los rearreglos moleculares que se presenta con la adición de la arcilla (figura 6.20). Sin embargo, al parecer para mayores contenidos de OMMT (PLA-5) parece “acelerarse”, lo que podría ser consecuencia de mayor proporción relativa del tratamiento superficial de la arcilla que actúa como lubricante.



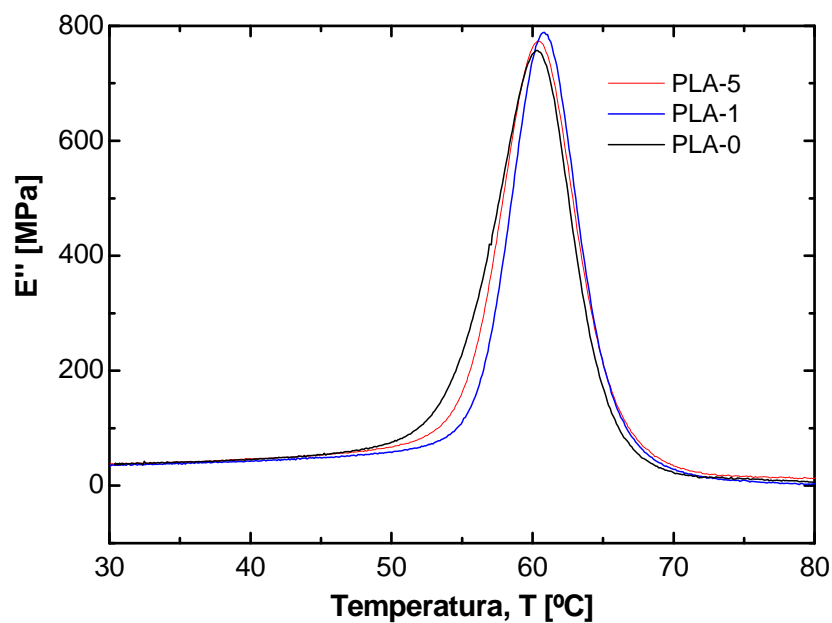


Figura 6.20 : Variación del Modulo viscoso ( $E''$ ) del PLA-0, PLA-1 y PLA-5 con la temperatura.

Tabla 6.8 : Tg del PLA-0, del PLA-1 y del PLA-5 con el DMTA.

MATERIAL	E' (MPa) 30°C/65°C	Tg (°C)	
		E''	Tan $\delta$
PLA-0	3278 / 90	60,45	64,60
PLA-1	3546 / 165	60,89	64,25
PLA-5	3620 / 177	60,54	64,16



### 6.3.6. Ensayo de Tracción

En la figura 6.22 se muestra las curvas típicas de la tensión-deformación ingenieril obtenida para las muestras. La figura 6.21 presenta una serie de fotografías de probetas seleccionadas tras ser ensayadas para cada caso.

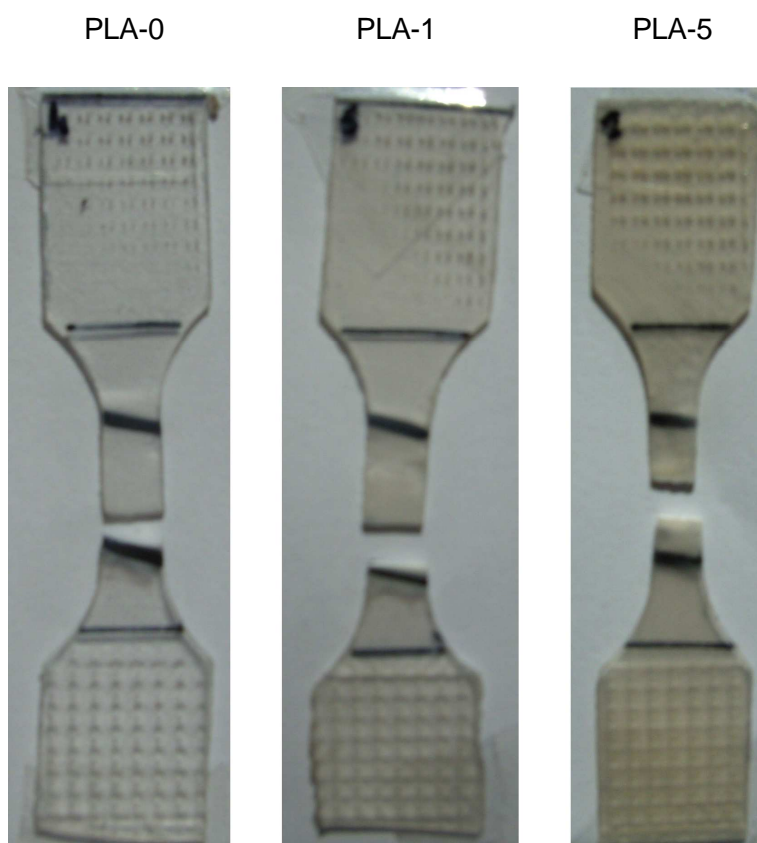


Figura 6.21: Probetas después el ensayo de tracción del PLA-0, PLA-1, PLA-5.



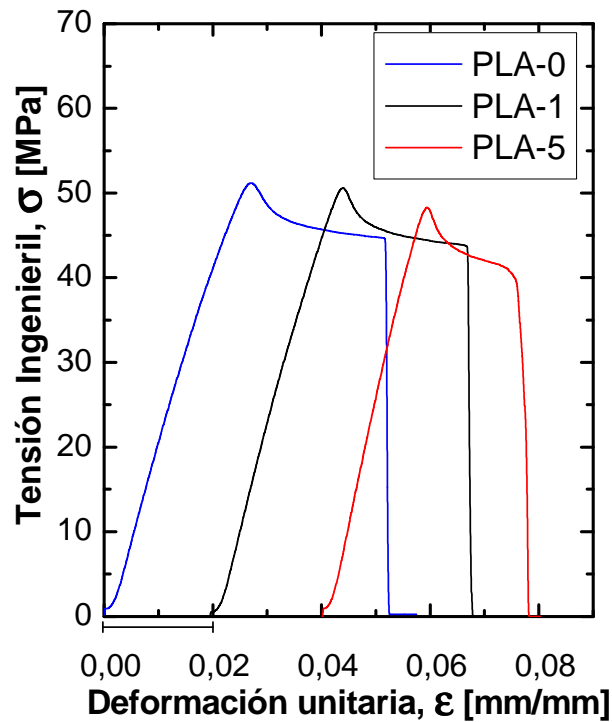


Figura 6.22: Curva típica tensión-deformación ingenieril del PLA-0, PLA-1 y PLA-5.

Se puede apreciar que todos presentan el comportamiento típicamente dúctil de materiales poliméricos, con formación de cuello estable en mayor o menor grado. Es interesante resaltar que el grado de estabilidad de cuello es inferior cuando aumento el contenido de OMMT. La presencia de partícula manométrica rigidizaría el sistema, limitando el movimiento de las cadenas pues disminuyendo el cuello estable de la deformación plástica.

La figura 6.23 muestra la tendencia observada en los módulos elásticos ( $E$ ) para las muestras estudiadas. Se constata un aumento de este parámetro en la relación con la proporción de OMMT añadida. La adición de 1% en peso de OMMT produce un aumento de 12% mientras que para un 5% en peso de OMMT se observa un incremento de 39%.





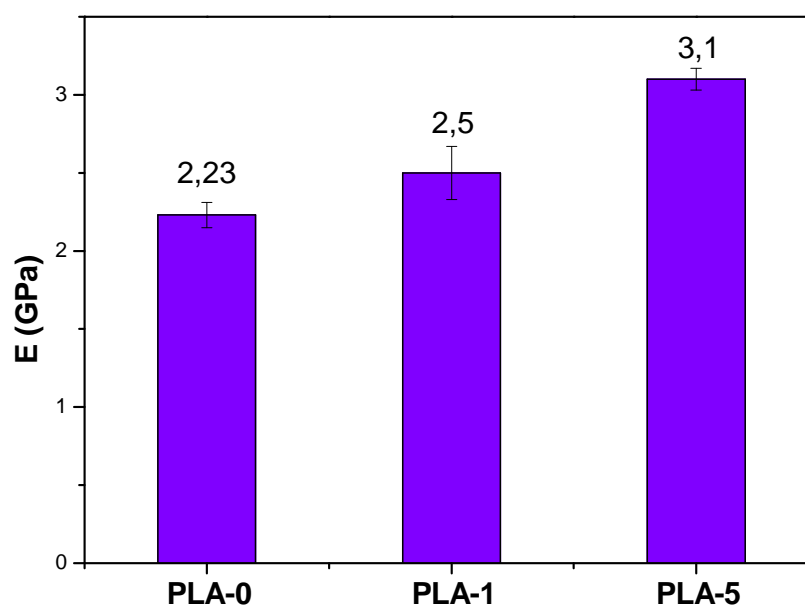


Figura 6.23 : Módulos de elasticidad de nuestros nanocompuestos.

En la figura 6.24 se presentan las tendencias y valores registrados en la tensión a la cedencia ( $\sigma_y$ ), mientras que en la tabla 6.9 se presentan los valores de deformación a cedencia ( $\epsilon_y$ ). Se puede observar que para un 1% de OMMT no hay variación significativa. Sin embargo, para un 5% en peso de OMMT se observa una disminución significativa (5,2%) de este parámetro, lo que indica que el proceso de deformación plástica se inicia de forma acelerada respecto a los anteriores. Esto puede venir a corroborar el efecto lubricante anteriormente dicho.

Tal y como se observa en la tabla 6.9, la deformación para inicio de la deformación plástica ( $\epsilon_y$ ) disminuye a medida que la proporción de OMMT aumenta, lo cual corroboraría la hipótesis inicialmente planteada: Promoción de mecanismos de cedencia por cizalladura por combinación de descohesión de partícula y efecto lubricante del agente de tratamiento de la OMMT.



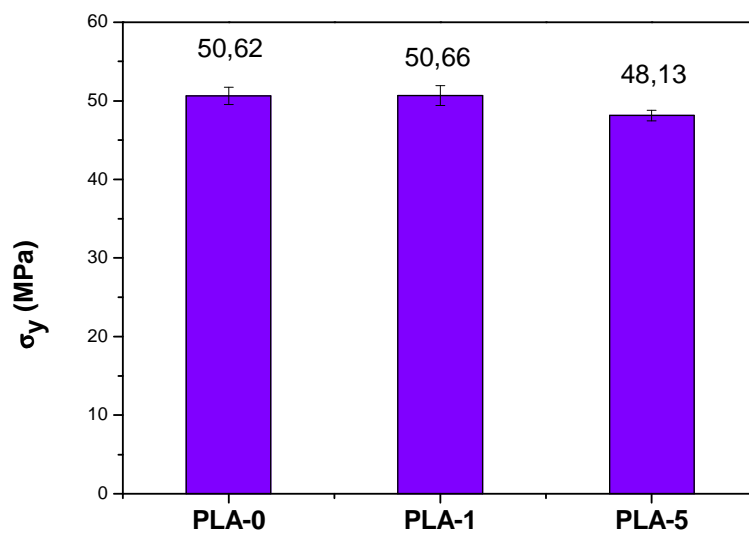


Figura 6.24 : Tensiones de cedencia ( $\sigma_y$ ) del PLA-0, PLA-1 y PLA-5.

Tabla 6.9 : Deformación a la cedencia de los diferentes nanocompuestos.

Materiales	Deformación a la cedencia (%)
PLA-0	2,85 $\pm$ 0,36
PLA-1	2,48 $\pm$ 0,33
PLA-5	1,91 $\pm$ 0,06



## Conclusiones

Se ha fabricado nanocompuestos PLA/Cloisite 30B a diferentes porcentajes de arcillas en un mezclador interno de tipo Brabender. De estas mezclas, hemos hecho laminas de 0.5mm de espesor para realizar probetas necesarias para las caracterizaciones. Los materiales procesados fueron a un porcentaje de 0,75 y 4,85 % de arcilla. Además, se ha procesado PLA sin OMMT para observar la influencia del proceso sobre ello.

Las observaciones macroscópicas, con la ayuda del TEM, nos muestran una exfoliación relativamente alta. Se observa algunas aglomeraciones de arcilla a un nivel micrométrico, pero una alta proporción de partículas al nivel nanométrico, la prueba de una buena exfoliación.

La comparación del PLA-0 con el PLA-0-NP indica que el material sufrió de una degradación durante su proceso. Mediante estudios de HDT de DSC y de DMTA, se observa una pequeña disminución de las temperaturas características como  $T_g$ ,  $T_m$  y la HDT. Además, los estudios de MFI y de tracción indican un efecto de degradación por el procesamiento: aumento de MFI del 21% y disminución de módulo elástico de un 10 % junto con un aumento de la deformación a la cedencia de un 26 %.

Con los mismos medios de caracterización, se puede observar una modificación de las propiedades térmicas y mecánicas con la adición de arcilla. Las propiedades mecánicas se ven muy afectadas, con un fuerte aumento del módulo elástico (hasta 39% por 5% de OMMT) y una disminución de la elongación a cedencia (hasta 33% por 5% de OMMT) con el aumento del % de OMMT.

En cuanto a las propiedades térmicas se ven menos afectadas, con una pequeña disminución de la  $T_g$ . Esta disminución, con el aumento observado en el MFI, puede explicarse por un efecto lubricante del agente modificante de la Cloisite 30B sobre el PLA.

También se observó un incremento en la cristalización en frío durante el calentamiento en el DSC a medida que aumenta la cantidad de OMMT, lo que puede ser atribuido a este efecto lubricante.



## Recomendaciones:

Para completar nuestro estudio, podríamos realizar :

- Estudio de Microscopía óptica para evaluar la cinética de cristalización en presencia de OMMT.
- Evaluar las propiedades a fractura mediante técnicas de mecánica de la fractura elástico lineal y/o post-cedencia.
- Complementar el estudio sobre la exfoliación mediante ensayos de difracción de rayos X de amplio ángulo (WAXS).
- Realizar el mismo estudio con una montmorillonita modificada con otro agente orgánico, como la CLOISITE 25A. Así, podríamos comparar el afecto de estas diferentes arcillas sobre el PLA, y ver si nuestra hipótesis sobre el modificante orgánico de la arcilla es real.



## Agradecimientos

Gracias al Dr. Orlando Santana, director de este proyecto, por sus explicaciones y consejos, que me han ayudado para realizar este proyecto, pero sobre todo dedicarme su tiempo y por su paciencia. Gracias igualmente al Dr<sup>a</sup>. Maria Lluïsa MasPOCH por todos sus consejos.

Gracias al Dr. Antonio Martínez por darme la oportunidad de realizar este proyecto de fin de carrera en el Centra Catalá del Plastic y permitirme de utilizar todas las instalaciones del centro para realizar mi proyecto.

Muchas Gracias a Angelica, Ligia y Edgar por su simpatía de cada días. Merci beaucoup mes amis.

Gracias a, Ligia, Silvia, Edgar y Ahmad por su ayuda y sus explicaciones necesarias para una buena realización de mi trabajo.

Gracias a todos los profesores, doctorándoos y personal del centro por los buenos momentos pasados en el centro. Gracias Alba, Ana, Angie, Cristina, Tiphaine, Vera, Marcelo y José.





## Bibliografía

### Referencias bibliográficas

- [1] ADEME – *Etude du marché des matériaux biodégradables*, 2003.
- [2] DRUMRIGHT, R. E., Gruber, Patrick R., and Henton, David. "*Polylactic Acid Technology*." *Advanced Materials*, 2000, 12(23):1841-1846
- [3] GRENGROSS, T. and SLATER, S. "*How green are green plastics?*" *Scientific American*, 2000, 283(2):36-41
- [4] SCOUT, *Abiotic control of polymer degradation*, *Trends in Polymer Science*, 5, 11, 1997
- [5] Q. H. ZENG Q.H., YU A.B., LU G.Q., *Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development*, *J. Nanosci. Nanotech.* 2005, Vol. 5, No. 10.
- [6] RAY S.S., OKAMOTO M., *Polymer/Layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641.
- [7] INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS, *Plásticos reforzados / Nanocomposites poliméricos*
- [8] ROMERO GARCIA E., SUAREZ BARRIOS M., *Las arcillas : propiedades y usos* , Universidades Complutense(Madrid) y Salamanca.
- [9] ALEXANDRE M., DUBOIS P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Materials Science and Engineering: R*, 28 (2000) 1-63.
- [10] O'BRIEN, MICHAEL and GRAY, JENNIFER. *Federal Trade Commission Announces New Fiber Generic: Cargill Dow's Natureworks™ fibers Receive First Designation of the Century*. Internet. (2002) Available (March 2002) <http://cargilldow.com/release.asp?id=92>
- [11] HARPER, C.A. *Modern Plastic Handbook*. New York: McGraw-Hill (2000).
- [12] PYDD, M., BOPP R.C., WUNDERLICH B., *Heat Capacity of poly(lactic acid)*, Vol.36 (2004), 731-742, JTC.



- [13] Natureworks Polymer Technical Data Sheet - <http://www.natureworkslc.com/>
- [14] SOUTHERN CLAY PRODUCT, Inc, *Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin*
- [15] Norma ISO 3451-1: 1997, *Plastics: Determination of ash. Part1: General methods*
- [16] Norma ISO 1133:1997, *Plastics: Determination of the melt mass-flow rate and the melt volumeflow rate of termoplastics.*
- [17] OSSWALD, T.A., MENGES, G., *Materials Science of Polymer for Engineers*, Hanser Publishers.
- [18] T.A. Instrument, *Metodologia DMTA TA Instrument Q800*, (2007).
- [19] STUART,B. , *Polymer Analysis*, John Wiley and Sons, Ltd.
- [20] K.P.MENARD, *Dynamic mechanical Analysis: practical Introduction*. CRC Press, USA (1999) : 73-101.





## Presupuesto del proyecto :

ITEM	Coste Unitario	Cantidad	Coste neta
<b><u>Materiales</u></b>			
PLA 2002D	5€ /Kg.	1 Kg.	5,00 €
CLOISITE 30B	10€ /Kg.	50 g.	0,50 €
Subtotal			5,50 €
<b><u>Parte Experimental</u></b>			
Secado en estufa	30€ /h	60 h	1 800,00 €
BRABENDER	120€ /h	10 h	1 200,00 €
Mecanizado de Probetas	120€ /serie	3	360,00 €
Moldeo por compresión	60€ /placa	15	900,00 €
Determinación MFI	90€ /muestra	3	270,00 €
Ensayos Calcinación	240€ /muestra	2	480,00 €
Calorim. Dif. Barrido	150€ /muestra	4	600,00 €
DMTA	150€ /muestra	8	1 200,00 €
Tracción	150€ /serie	4	600,00 €
TEM	500€ /muestra	2	1 000,00 €
Subtotal			8410,00 €
<b><u>Personal</u></b>			
Ing. Novel.	30€ /h	420 h	12 600,00 €
Subtotal			12 600,00 €
TOTAL			21 015,50 €



